Zur Kenntnis des 2-3-Dioxybenzaldehydes und seiner Derivate

HANS SCHENK

Buchdruckerei Hans Schenk - Bern - 1932

Zur Kenntnis des 2-3-Dioxybenzaldehydes und seiner Derivate

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Schenk
von Eggiwil (Kt. Bern)

Bern
Buchdruckerei Hans Schenk
1932

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. J. Tambor angenommen.

BERN, den 15. Februar 1932.

Der Dekan:

Prof. V. Kohlschütter.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Tambor ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

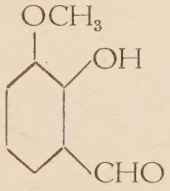
Herrn Professor Dr. Jos. Tambor,

für seine anregende Belehrung und den gütigen Beistand, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

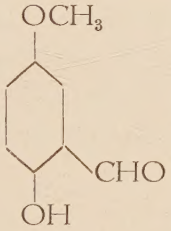
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544718_0085

Ferd. Tiemann und Paul Koppe[1]) erhielten bei der Einwirkung von Chloroform und wässeriger, konzentrierter Kalilauge auf Guajakol Vanillin und β-m-methoxy-Salicylaldehyd, der sich durch Wasserdampfdestillation vom nicht flüchtigen Vanillin trennen liess. Die Bezeichnung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Produktes als β-Metamethoxysalicylaldehyd war nötig zur Unterscheidung der von F. Tiemann und W.H. Max Müller aus dem Hydrochinon-mono-methylaether dargestellten isomeren Verbindung, die mit



α-Metamethoxysalicylaldehyd bezeichnet wurde[2]).



Nach den Angaben von F. Tiemann und P. Koppe stellt der β-Metamethoxysalicylaldehyd, welcher nach F. Nœlting[3]) als o-Vanillin bezeichnet werden soll, ein gelbes Oel dar, das unzersetzt bei 264 bis 268° siedet.

Die weitere Charakterisierung lautet: „Der Aldehyd ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

---

[1]) Ber. 14, 2021 (1881).
[2]) Ber. 14, 1990 (1881).
[3]) Francis A. M. Nœlting, Contributions à la connaissance des oxyaldéhydes: L'orthovanilline et l'aldéhyde orthovératrique. Diss. Basel, 1909 (pag. 61).

Der Körpes besitzt einen Geruch, welcher deutlich an den des Salicylaldehydes erinnert und wird wie alle Abkömmlinge des letzteren durch Alkali und Ammoniak intensiv gelb gefärbt, welche Färbung er auch der Haut erteilt.

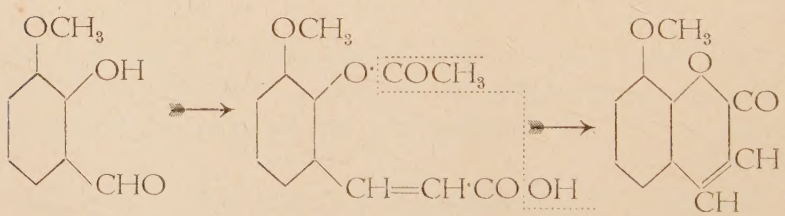
Durch Eisenchlorid werden alkoholische Lösungen des Aldehydes grün mit einem Stich ins Violette gefärbt; selbst verdünnte Lösungen von Ammoniak und Soda zerstören diese Färbung".

Wie Francis Nœlting in seiner Dissertation angibt[1]), fand M. Freyss, Chemiker der Fabriken für chem. Produkte von Thann und Mülhausen, welcher sich mit der Fabrikation und der Reinigung des Vanillins beschäftigte, dass das ortho-Derivat nicht ein Oel, sondern einen in hellgelben Nadeln kristallisierenden Körper darstellt.

Den genauen Konstitutionsbeweis erbrachte ebenfalls F. Nœlting. Da bei den Oxyaldehydsynthesen nach Reimer-Tiemann die Aldehydgruppe stets in die o- und p-Stellung zur Hydroxylgruppe in den Benzolkern eintritt, so entstehen z.B. aus Phenol und Chloroform Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd.

Analog bildeten sich bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Guajakol zwei Körper, nämlich das Vanillin und ein zweiter Körper, welcher die —CHO— Gruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe besitzt.

Da nun, wie Francis Nœlting feststellte, beim Erhitzen von o-Vanillin mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid das 8-Methoxycumarin entsteht,



so war die o-Stellung der Aldehydgruppe zur Hydroxylgruppe bewiesen.

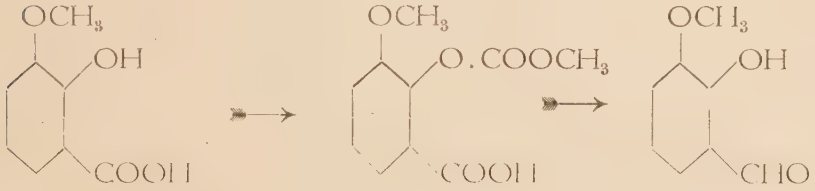
Einen weitern Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert eine neue Synthese des o-Vanillins aus Guajakol-o-carbonsäure.

---

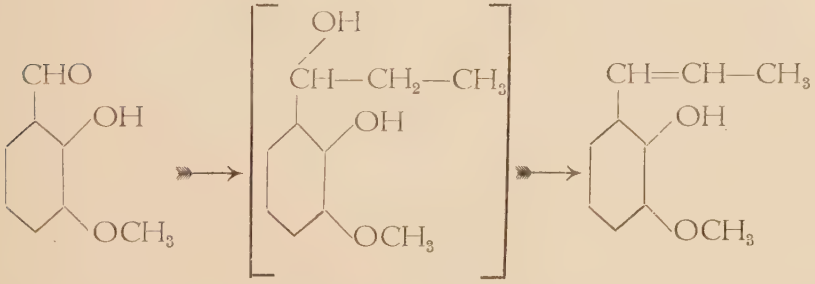
[1]) l. c. pag. 60.

Nach F. Mauthner[1]) kann man o-Vanillin auf folgende Weise synthetisch erhalten:

Guajakol-o-carbonsäure wird in alkalischer Lösung durch chlorkohlensaures Methyl in die Carbomethoxyguajakol-o-carbonsäure übergeführt, und das Chlorid liefert in toluolischer Lösung bei der katalytischen Reduktion nach der Methode von Rosenmund den Carbomethoxy-o-Vanillinaldehyd, und dieser geht bei der Verseifung durch Natronlauge im Wasserstoffstrome in den o-Vanillinaldehyd über.



Pauly und von Buttlar[2]) gelang es, durch Einwirkung von Magnesiumæthyljodid auf o-Vanillin das 2-Oxy-3-methoxypropenylbenzol oder o-Isoeugenol darzustellen.



Es besitzt jedoch, wie das o-Vanillin selbst, als Riechstoff keine Bedeutung.

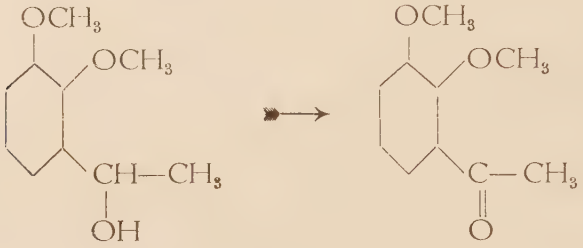
Hingegen ist das o-Vanillin eine für die Chemie der Flavongruppe geeignete Komponente; es kommt als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 2-3-Dimethoxyacetophenons in Betracht.

[1]) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 112, 60 (1926).
[2]) Ann. 383, pag. 282

Marinus Haarsma[1]) stellte dieses nach den zwei folgenden Methoden dar:

1. Gewinnung des 2-3-Dimethoxy-phenyl-methylcarbinols[2]) und Oxydation desselben zum Keton nach der Methode von Klages[3]).

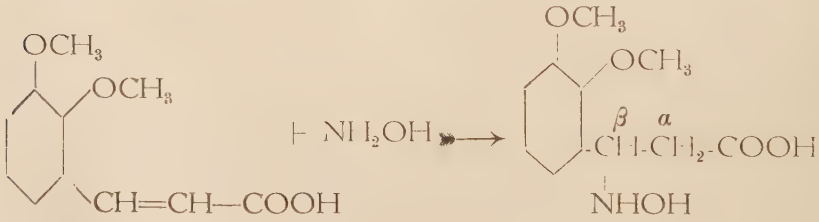
Vom o-Vanillin ausgehend, methylierte er dasselbe. Den erhaltenen o-Veratrumaldehyd behandelte er mit Grignard'schem Reagens, und durch Oxydation des sekundären Alkohols entstand das Keton.



2. Darstellung und Verseifung des 2-3-Dimethoxyacetophenonoxims nach Posner[4]).

Beim Erhitzen des o-Veratrumaldehydes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bildet sich die 2-3-Dimethoxy-zimtsäure. Diese wird durch Kochen mit n-æthylalkoholischer Hydroxylaminlösung in das Oxim umgewandelt. Der Vorgang durchläuft hiebei mehrere Stufen:

Primär wird das Hydroxylamin an die ungesättigte Säure angelagert unter Bildung der Dimethoxy-β-oxaminohydrozimtsäure.



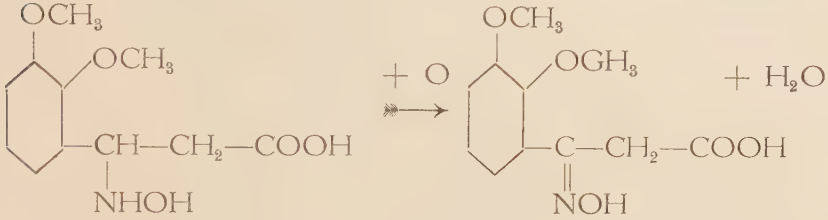
[1]) Marinus J. F. Haarsma, Die Synthese des 2-3-Dimethoxyacetophenons, Diss. Bern, 1914.

[2]) Ann. 383, pag. 284.

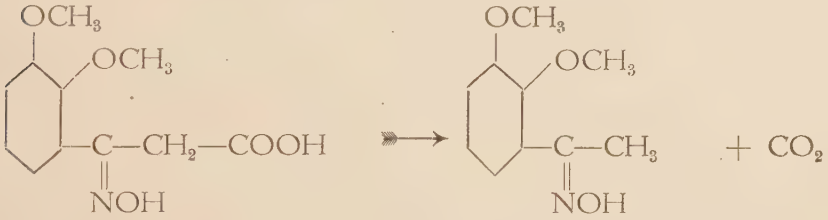
[3]) Ber. 1903, 3589.

[4]) Ann. 389, 118 (1912) und Ber. 46, 4022 (1914).

Nun findet, abgesehen von einer nebenher verlaufenden Reduktion zur Dimethoxy-β-aminohydrozimtsäure, Oxydation zur Oximinosäure statt,



und diese spaltet sofort Kohlendioxyd ab, wobei das Dimethoxymethylphenylketoxim entsteht.



Dieses lässt sich leicht durch Kochen mit verdünnter Säure zum 2-3-Dimethoxyacetophenon verseifen.

Für die Gewinnung von Flavonkörpern, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind, ist das o-Vanillin eine geeignete Komponente, und es wurden bereits einige Flavonkörper[1-5]) und auch ein Flavonolderivat[1]) erhalten.

Das o-Vanillin ist sehr reaktionsfähig, da es zugleich Aldehyd, Phenol und Phenolæther ist.

Als Aldehyd reagiert das o Vanillin mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung des Oxims und Phenylhydrazons, ferner liefert es mit Hydrazin das Aldazin, mit primären aromatischen Aminen „Schiff'sche Basen" und mit aromatischen Diaminen (p-Phenylendiamin,

[1]) Peter Leepin, Zur Kenntnis des o-Vanillins, Diss. Bern 1913.
[2]) Ernst Beyer, Studien in der Gruppe der Naphtoflavone, Diss. Bern 1914.
[3]) Rudolf Vogel, Beiträge zur Kenntnis heterozykl. Ringbildungen, Diss. Bern 1919.
[4]) E. Brennecke, Synthese des 6-3'-Dimethoxy-2'-oxyflavons, Diss. Bern 1927.
[5]) Max Vogt, Synthese des 2'-3'-7-8-Tetraoxyflavons, Diss. Bern 1928.

Geruch nähert sie sich dem -CHO-Rest in Form des Ketorestes, z.B. Acetophenon, p-Methoxyacetophenon, Benzylidenaceton, deren entsprechende Aldehyde ähnlich riechen. Die Anwesenheit dieser Gruppe bringt meistens einen Geruch mit sich, welcher jedoch nicht spezifisch ist.

Cyan- und Diazoimidogruppen dagegen verleihen Benzolderivaten einen charakteristischen Geruch, so dass man hieraus rückschliessend die Anwesenheit dieser Gruppen feststellen kann.

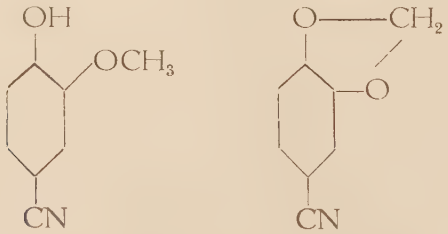
Es seien hier nur kurz einige Hauptstützpunkte angeführt, aus welchen man die Möglichkeit der Entstehung eines Riechstoffes ableiten kann.

Trägerin des Geruches in einer grossen Anzahl von Verbindungen ist die Aldehydgruppe; es seien nur erwähnt: Benzaldehyd. Anisaldehyd. Vanillin, Heliotropin, Salicylaldehyd etc.

Vanillin und Heliotropin nehmen hiebei eine Sonderstellung ein, indem zugleich die -OCH_3-gruppe bezw. Methylendioxygruppe für die Nuancierung des Geruches in Betracht fallen.

NO_2. Der künstliche Moschus, Nitrobenzol, o-Nitrophenol etc. zeichnen sich durch grosse Geruchsausgiebigkeit aus.

Die CN-Gruppe ist ebenfalls imstande in Substitution zu treten ohne Geruchsänderung hervorzurufen (nach Bischler z.B. im künstlichen Moschus durch Ersatz einer Nitrogruppe). im Cyanguajakol und Cyanbrenzcatechinmethylenæther,



welche Vanillin und Piperonal darstellen, in denen die -CHO-gruppe durch die CN-gruppe ersetzt ist.

Die Diazoimidoderivate, welche von Griess entdeckt wurden, riechen fast alle nach Anis. Die N_3-gruppierung ist ebenfalls imstande, substituierend eintreten zu können, ohne Charakteränderung des Geruches.

Was den Einfluss der Stellung der osmophoren Gruppen auf den Geruch anbetrifft, so ist dieser noch gar nicht abgeklärt. Merkwürdig ist die Tatsache, dass die Häufung der osmophoren Gruppen im Molekül nicht etwa eine Verstärkung, sondern eine Verminderung, wenn nicht völliges Verschwinden des Geruches mit sich bringt. Nitrobenzol riecht sehr stark, während Trinitrobenzol gar keinen Geruch mehr besitzt.

Meine Aufgabe war, den 2-3-Dioxybenzaldehyd, seine Alkylæther und die daraus dargestellten Kondensationsprodukte auf ihre färbenden Eigenschaften zu untersuchen.

Die Kondensationen wurden mit Verbindungen vorgenommen, welche eine Methyl- oder Methylengruppe neben einer Carbonylgruppe enthalten.

Um die Färbeeigenschaften der so hergestellten Verbindungen festzustellen, welche eine freie Hydroxylgruppe besassen, machte ich Ausfärbungen mit den Scheurer'schen Beizen. In vielen Fällen waren jedoch die Ausfärbungen nur schwach oder negativ.

Es wurden ebenfalls, um eventuell auf Riechstoffe zu stossen, einige entsprechende Kondensationen vorgenommen. Ich erhielt jedoch nur ein einziges positives Ergebnis und zwar bei der Kondensation des 2-3-Diæthoxybenzaldehydes mit β-Acetonaphton.

II.

Das mir zur Verfügung gestellte o-Vanillin (2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, β-m-Methoxy-salicylaldehyd) war ein technisches Produkt, welches aus dunkelgrünen, öligdurchtränkten Kristallklumpen bestand.

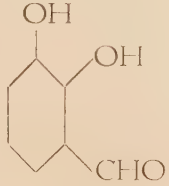
Die Reindarstellung gelang leicht durch Wasserdampfdestillation, wobei sich das mit den Wasserdämpfen flüchtige o-Vanillin aus dem Destillate beim Erkalten in schönen, hellgelben Nadeln abschied, welche bei 45,5° schmolzen[1]).

Die Angabe im „Beilstein", IV. Auflage, Bd. VIII, pag. 240, der 3-Methoxy-salicylaldehyd sei flüssig, ist zu streichen.

Die Lösung von o-Vanillin in Soda und Natriumbikarbonat ist gelb, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen orange. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung.

Darstellung von o-Protocatechualdehyd aus o-Vanillin.

(2-3-Dioxybenzaldehyd)



Eine brauchbare Methode zur Darstellung des 2-3-Dioxy-benzaldehydes hat H. Pauly[2]) ausgearbeitet. Ich habe dieselbe etwas abgeändert und den Aldehyd in guter Ausbeute erhalten.

40 g reines o-Vanillin werden in 120 ccm Eisessig aufgelöst und in einen Rundkolben gegeben, der mit einer graduierten Bürette und einem Kugelkühler mit Gasableitungsrohr versehen ist, um die Geschwindigkeit der Reaktion zu kontrollieren.

Man erhitzt die Eisessiglösung im Oelbade auf 140-145°, lässt dann innert 30 Minuten aus der Bürette 33 ccm Bromwasserstoffsäure (48 %) zufliessen und weitere 33 ccm im Tempo, wie die Reaktion verläuft. Nachher wird noch solange erhitzt, als Gasentwicklung stattfindet. Die Reaktion nimmt im Ganzen 3-4 Stunden in Anspruch.

[1]) Francis Nœlting, l. c. pag. 67.

[2]) H. Pauly und Mitarbeiter, Liebigs Ann. 383, 311 (1911).

Nach dem Abkühlen wird die Essigsäure im Vakuum abdestilliert (Wasserbad 70°). Das gelb gefärbte Destillat wird mit Natronlauge versetzt, bis die Lösung nach dunkelgelb umschlägt, worauf man mit einigen Tropfen Essigsäure schwach sauer macht. Die Lösung wird hierauf mit Essigester ausgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand sind 2 g 2-3-Dioxy-benzaldehyd.

Im Kolben ist eine schwarze Masse, die mit 3 Liter Wasser in einem grossen Rundkolben unter Rückflusskühlung 6 Stunden lang ausgekocht wird. Man filtriert, pulverisiert den Rückstand und kocht wiederum mit 1 Liter Wasser und 100 ccm Alkohol 4 Stunden lang aus. Nach dem Filtrieren bleibt ein schwarzer Rückstand von circa 10 g (I.)

Die beiden Auszüge werden mit Kochsalz ausgesalzen und mit Essigester extrahiert. Die essigesterliche Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet und in einem Claisenkolben abgedampft; die letzten Reste von Essigester destilliert man im Vakuum ab, bis der Aldehyd zu sublimieren beginnt. Rohausbeute 30 g.

Im Kolben wird der Aldehyd in siedendem Wasser aufgelöst, filtriert, und die Lösung in den Eisschrank gestellt. Man trennt die nadelförmigen Kristalle von dem ölig ausgeschiedenen Produkt durch dekantieren. Das ölige Produkt, welches nach einiger Zeit erstarrt, wird mit dem schwarzen Rückstand (I.) vereinigt und mit etwa $^1/_2$ Liter Aether-Ligroin (2 : 10) am Rückflusskühler gekocht, von einer kleinen Menge unlöslicher Produkte abfiltriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Der so gereinigte o-Protocatechualdehyd schmilzt bei 102 bis 104°. Die Ausbeute beträgt 24 g = 66%.

Der reine o-Protocatechualdehyd ist nicht flüssig[1]), sondern kristallisiert in schwachgelben Nädelchen und besitzt intensiven, die Schleimhäute reizenden Geruch.

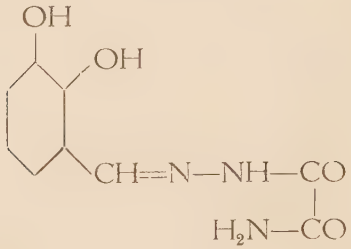
Er löst sich in Soda mit orange-gelber, in Natriumbikarbonat mit gelber Farbe und in konzentrierter Schwefelsäure mit orange Farbe auf.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün, und auf Zusatz von Ammoniak tritt Farbumschlag nach rot ein.

---

[1]) Beilstein, IV. Auflage. Bd. VIII, pag. 240.

Semioxamazid[1]) des 2-3-Dioxybenzaldehydes.



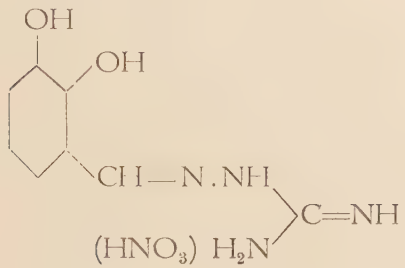
Man löst 2 g o-Protocatechualdehyd (1 Mol) in warmem Alkohol auf. Die molekulare Menge Semioxamazid (1.5 g) wird in warmem Wasser suspendiert und tropfenweise mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Man gibt zu dieser Lösung in kleinen Anteilen die alkoholische Aldehydlösung hinzu, und momentan scheidet sich ein schwach gelblicher Niederschlag ab.

Man lässt das Ganze einige Stunden stehen, versetzt den Niederschlag mit viel Wasser und saugt ihn ab. Zur Reinigung wird das Kondensationsprodukt in Alkohol, in dem es schwer löslich ist, aufgelöst, die Lösung auf die Hälfte eingedampft, mit heissem, destilliertem Wasser versetzt und langsam erkalten gelassen. Man erhält weisse büschelförmige Nädelchen, die bei 242° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe lösen. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.

0,1884 g Sbstz.: 32,7 ccm N_2 (712 mm, 20°)
0,1724 g Sbstz.: 0,3076 g CO_2; 0,0683 g H_2O
$C_9H_9O_4N_3$: Berechnet: N 18,83%; C 48,43%;
H 4,04%;
Gefunden: N 18,60%; C 48,66%;
H 4,43%;

[1]) W. Kerp und K. Unger, B. 30, 589 (1897)

2-3-Dioxy-benzal-amidoguanidinnitrat[1]).



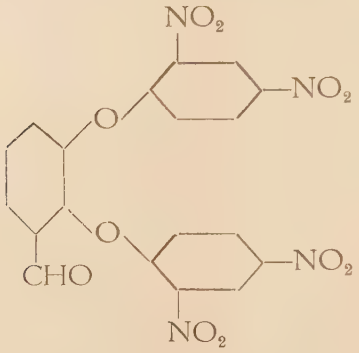
Die wässerige Lösung von 1 Mol Amidoguanidinnitrat (1,8 g) wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) vermischt. Auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure trat sofort Kondensation ein. Der weisse Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkristallisiert.

Ich erhielt weisse, zu Drusen vereinigte Rhomben vom F. P. 246°, die beim Stehen am Lichte einen schwach rötlichen Stich erhalten.

0,1709 g Sbstz.: 43,0 ccm N_2 (719 mm, 21°)
0,1934 g Sbstz.: 0,2664 g CO_2: 0,0688 g H_2O
$C_8H_{11}O_5N_5$ Berechnet: N 27,24%; C 37,35%;
H 4,28%;
Gefunden: N 27,14%; C 37,56%;
H 3,98%;

[1]) J. Thiele und R. Bihau, A. 302 (302) 1898.

Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit m-Dinitrochlorbenzol.



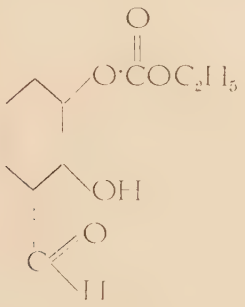
Bis-(m-dinitrophenyläther) des 2 3-Dioxybenzaldehydes.

Eine alkoholische Lösung von 1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g), 3 Mol m-Dinitrochlorbenzol (7,3 g) und 3,5 g (3 Mol) $CH_3COONa+3H_2O$ wird über Nacht auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Man dampft dann den Alkohol etwas ab und versetzt den Kolbeninhalt mit verdünnter Natronlauge.* Es scheidet sich ein Oel ab, das im Eisschrank zu einer salbenartigen Masse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und 2-maligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man schwach gelb gefärbte Nädelchen vom F. P. 209°.

0.1798 g Sbstz.: 19,6 ccm N_2 (708 mm, 17°)
0,1884 g Sbstz.: 0,3360 g CO_2; 0,0399 g H_2O
$C_{19}H_{10}O_{11}N_4$ Berechnet: N 11,91%; C 48,51%
H 2,13%;
Gefunden: N 11,77%; C 48,64%
H 2,37%;

*Das alkalische Filtrat von der salbenartigen Masse wird angesäuert, wobei sich in sehr geringen Mengen ein Oel abschied, welches nach einiger Zeit erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich braungelbe Blättchen, die bei 106° schmelzen. Die erhaltene Menge war jedoch zur Analyse zu gering; es dürfte wohl der Mono-m-dinitro-phenyläther des o-Protocatechualdehydes vorgelegen haben.

Einwirkung von Chlorameisensäureaethylester auf o-Protocatechualdehyd.



(2-Oxy-3-carboaethoxy-benzaldehyd)

Die Darstellung der Carboaethoxyverbindung erfolgte nach E. Fischer[1]).

Man löst 1 g o-Protocatechualdehyd in 37 ccm n-Natronlauge (3 Mol) auf. Zur gut gekühlten Lösung gibt man unter kräftigem Schütteln 3,15 g chlorkohlensaures Aethyl (4 Mol) in 2-3 Portionen hinzu, kühlt dabei gut ab und schüttelt solange bis deutlicher Farbenumschlag eintritt. Dann wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, welches man mit Aether extrahiert und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat.

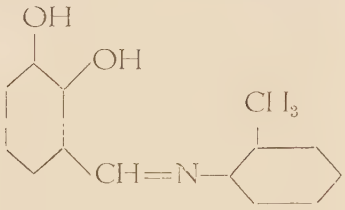
Nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand aus verdünntem Aceton umkristallisiert. Man erhält schwach bräunlich gefärbte Täfelchen, die noch nicht ganz rein sind; deshalb muss man sie nochmals aus heissem Wasser umkristallisieren. Ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 61—62°.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt wie o-Vanillin und Salicylaldehyd.

0,1201 g Sbstz.: 0,2458 g CO_2; 0,0519 g H_2O
$C_{10}H_{10}O_5$ Berechnet: C 57,11%; H 4,79%
Gefunden: C 57,11%; H 4.83%

[1]) B. 41, 2877, (1908)

Schiff'sche Base aus o-Toluidin und o-Protocatechualdehyd.

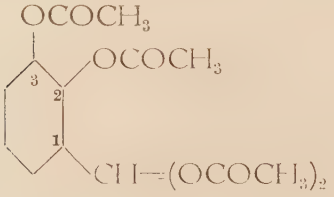


Molekulare Mengen der Komponenten, 2,76 g Aldehyd und 2,15 g Base, wurden in 15 ccm heissem Alkohol aufgelöst, und beim Stehen über Nacht schied sich ein Kristallbrei ab. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, und das Kondensationsprodukt in zinnoberroten, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 109—110° erhalten.

Sie lösen sich in verdünnter Natronlauge mit orange-gelber Farbe auf, und beim Uebergiessen mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein kanariengelbes Chlorhydrat.

0,2256 g Sbstz.: 12,9 ccm N_2 (714,4 mm, 24°)
0,1914 g Sbstz.: 0,5180 g CO_2; 0,1016 g H_2O
$C_{14}H_{13}NO_2$ Berechnet: N 6,17%; C 74,01%
H 5,73%:
Gefunden: N 5,98%; C 73,81%
H 5,93%;

2-3-Diacetoxy-benzyliden-diacetat.



Acetyliert man den 2-3-Dioxybenzaldehyd nach C. Lieberman und O. Hörmann mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, oder nach A. Franchimont mit Acetanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefel-

säure bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man ohne Schwierigkeit ein aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, rhombischen Tafeln kristallisierendes Acetylprodukt vom F. P. 98°.

Dasselbe Produkt bildet sich auch bei der Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin nach dem Verfahren von A. Einhorn[1]), einerlei ob man in der Kälte arbeitet oder die Komponenten 8 Stunden lang kocht.

Weil das Acetylprodukt mit o-Toluidin die spielend leicht zu erhaltende Schiff'sche (pag. 22) nicht gibt, und eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt wird, sind in dem acetylierten Dioxybenzaldehyde weder die intakte Aldehydgruppe, noch freie Hydroxyle anwesend.

0,1680 g Sbstz.: 0,3404 g CO_2; 0,0777 g H_2O
0,1188 g Sbstz.: 0,2409 g CO_2; 0,0533 g H_2O
0,2020 g Sbstz.: 0,4096 g CO_2; 0,0906 g H_2O
$C_{15}H_{16}O_8$ Berechnet: C 55,5 %; H 4,9 %
Gefunden: C 55,26%; H 5,17%
C 55,30%; H 5,07%
C 55,30%; H 5,01%

Dibenzoylverbindung des 2-3-Dioxybenzaldehydes.

Die Darstellung der Benzoylverbindung erfolgte nach A. Einhorn[2]).

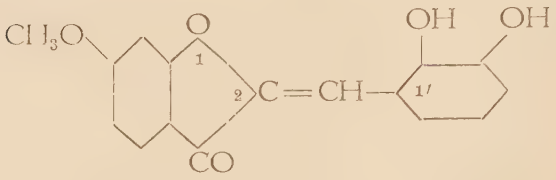
Man löst 2 g o-Protocatechualdehyd in der zehnfachen Menge Pyridin und fügt unter Abkühlen allmählich 6 g Benzoylchlorid hinzu (3 Mol), wobei sich salzsaures Pyridin abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen tropft man in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein, wobei sich das benzoylierte Produkt langsam in weissen Flocken abzuscheiden beginnt. Nach längerem Stehen filtriert man, trocknet auf Ton und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält mikroskopisch kleine, weisse Nädelchen vom F.P. 103°.

Das gleiche Produkt wurde ebenfalls erhalten durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann.

0,1704 g Sbstz.: 0,4542 g CO_2; 0,0652 g H_2O
$C_{21}H_{14}O_5$ Berechnet: C 72,83%; H 4,04%
Gefunden: C 72,70%; H 4,28%

[1]) Liebig's Annalen, 301,111 (1898).
[2]) Lieb. Ann. 301.111 (1898)

Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit 6-Methoxy-cumaranon[1]).



(6-Methoxy-2'-3'dioxybenzal-cumaranon).

1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) und 1 Mol 6-Methoxycumaranon (2,3 g) wurden in 30 ccm Alkohol aufgelöst und lauwarm mit 10 Tropfen Piperidin versetzt. Lässt man die blutrote Lösung wochenlang im Eisschrank stehen, dann scheidet sich allmählich ein Niederschlag von roten Nädelchen aus. Man filtriert ab und kristallisiert ihn aus Eisessig um. Aus der gelben Lösung scheiden sich mikroskopische, gezackte Blättchen ab. Ihre Farbe ist gelb, mit Stich ins Orange; bei 190° beginnen sie schwarz zu werden und bei 213° schmelzen sie.

0,1620 g Sbstz.: 0,3996 g CO_2; 0,0620 g H_2O
$C_{16}H_{12}O_5$ Berechnet: C 67,60%; H 4,22%
Gefunden: C 67,27%; H 4,28%

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange-gelb, in verdünnter Natronlauge rot mit orange Stich.

Das Cumaranonderivat gehört zur Gruppe der Oxindogenide[2]); es ist nach dem Typus des Ketons gebaut, die beiden Chromophore C=O, C=C sind streptostatisch angeordnet.

Das Cumaranonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen unschön an.

---

[1]) v. Auwers und Pohl, Ann. 405 (265) 1914.

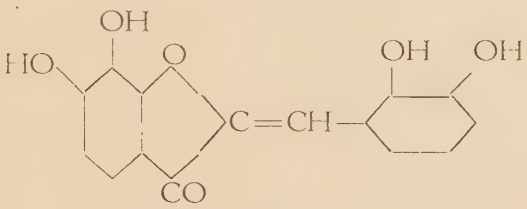
[1]) v. Kostanecki, Versuch einer Systematik d. organ. Farbstoffe, (Verhandlungen der schweiz. naturforschenden Gesellschaft, 1896.)

6-Methoxy-2′-3′-diacetoxy-benzal-cumaranon.

Man acetyliert das Cumaranonderivat durch Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat und giesst die saure Lösung in Wasser ein. Nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrte das abgeschiedene braune Oel zu einer festen Masse, welche auf Ton abgepresst und zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde. Ich erhielt bräunliche Nädelchen vom F. P. 198°.

0,1784 g Sbstz.: 0,4250 g CO_2; 0,0695 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_7$ Berechnet: C 65,22%; H 4,35%
Gefunden: C 64,97%; H 4,35%

Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit 6-7-Dioxy-cumaranon[1]).



(6-7-2′-3′-Tetra-oxy-benzal-cumaranon.)

1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) und 1 Mol 6-7-Dioxy-cumaranon (2,4 g) wurden in verdünntem Alkohol (1:1) gelöst und bis zur alkalischen Reaktion (Prüfung mit Kongopapier) mit 50 % Kalilauge versetzt; es tritt zuerst braune Färbung auf, die allmählich in rotbraun übergeht. Nach langem Stehen in der Kälte scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert, und die Mutterlauge bis zur Trübung mit Wasser versetzt und wieder längere Zeit stehen gelassen. Es scheidet sich noch etwas von dem Kondensationsprodukte ab. Die auf Ton abgepressten Niederschläge werden zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach langem Stehen erhielt ich tiefgelbe Nädelchen vom F. P. 230°.

[1]) R. Haller u. St. v. Kostanecki, Ber. 30, 2951 (1897)
F. Burkhardt, Synthese des 3'-4'-7-8-Tetraoxyflavons Diss. Bern 1914, pag. 69. (Deponiert in der Stadtbibliothek)

Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange Farbe, in verdünnter Natronlauge mit intensiv karminroter Farbe auf.

0,1930 g Sbstz.: 0,4432 g CO_2; 0,0640 g H_2O
$C_{15}H_{10}O_6$ Berechnet: C 62,93%; H 3,49%
Gefunden: C 62,62%; H 3,71%

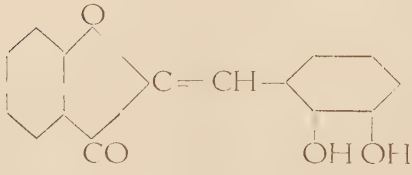
Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen kräftig an: Cr, Ti, Fe braunschwarz, Sn gelb.

6-7-2′-3′-Tetra-acetoxy-benzal-cumaranon.

Das Cumaranonderivat wird mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert und aus Alkohol umkristallisiert. Goldgelbe Nädelchen, die bei 155° schmelzen.

0,1692 g Sbstz.: 0,3766 g CO_2; 0,0636 g H_2O
$C_{23}H_{18}O_{10}$ Berechnet: C 60,79%; H 3,96%
Gefunden: C 60,71%; H 4,20%

2′-3′-Dioxy-benzal-cumaranon.



1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) und 1 Mol Cumaranon[1]) (1,9 g) wurden in 30 ccm Methanol aufgelöst, mit 10 Tropfen Piperidin[2]) versetzt und dann wurde die Lösung unter Rückflusskühlung auf dem Drahtnetze 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich aus der roten Lösung nach längerem Stehen im Eisschrank rote Nädelchen ab; dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert.

---

[1]) P. Friedländer u. J. Neudörfer, Ber. 30, 1081 (1897)
[2]) Charles Marschalk, Ber. 45, 1485 (1912)

Das reine Kondensationsprodukt bildet braungelbe Nädelchen, die bei 197° schmelzen. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, in verdünnter Natronlauge olivgrün.

0,1802 g Sbstz.: 0,4672 g CO_2; 0,0676 g H_2O
$C_{15}H_{10}O_4$ Berechnet: C 70,86%; H 3,93%
Gefunden: C 70,71%; H 4,19%

Dieses Oxindogenid färbt die Scheurer'schen Beizen kräftig, aber unschön an.

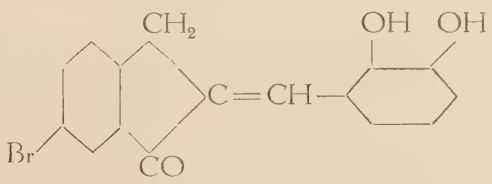
2'-3'-Diacetoxy-benzal-cumaranon.

Das Kondensationprodukt aus o-Protocatechualdehyd und Cumaranon wurde nach der Methode von C. Liebermann mit überschüssigem Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet aich das Acetylprodukt aus, welches nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert wurde. Ich erhielt blassgrüne Nädelchen, die bei 146° schmelzen.

0,1864 g Sbstz.: 0,4484 g CO_2; 0,0692 g H_2O
$C_{19}H_{14}O_6$ Berechnet: C 67,46%; H 4,14%
Gefunden: C 67,14%; H 4,25%

Kondensation von p-Brom-indanon[1]) mit o-Protocatechualdehyd.



(5-Br-2'-3'-dioxy-benzal-indanon.)

1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) und 1 Mol p-Brom-indanon (3 g) wurden in 50 ccm Methanol aufgelöst und in der Wärme mit 15 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 36-stündiger Aufbewahrung im Eisschranke

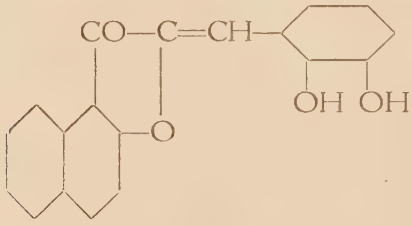
[1]) W. Klobski u. St. v. Kostanecki, Ber. 31, 720 (1898)

wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und aus Alkohol, in dem das Kondensationsprodukt schwer löslich ist, umkristallisiert.

Ich erhielt grünlichgelbe Nädelchen, die bei 181° weich und schwarz werden, wobei Zersetzung eintritt. Auch bei weiterem Erhitzen bis auf 360° schmilzt die Substanz nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxindogenid mit gelber, in verdünnter warmer Natronlauge mit grünlich-gelber Farbe auf. Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an.

0,1865 g Sbstz.: 0,3958 g CO_2; 0,0570 g H_2O
$C_{16}H_{11}O_3Br$ Berechnet: C 58,00%; H 3,35%; Br 24,17%
Gefunden: C 57,88%; H 3,42%; Br 23,85%
0,1888 g Sbstz.: 0,1034 g AgBr

Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit β-Naphtocumaranon[1]).



(2'-3'-Dioxybenzal-β-naphtocumaranon.)

1 Mol o-Protocatechualdehyd (1,35 g) und 1 Mol β-Naphtocumaranon (1,8 g) wurden in 30 ccm Methanol aufgelöst und mit 15 Tropfen Piperidin versetzt. Augenblicklich schied sich ein fester Körper ab. Nach 48 Stunden wurde er mit Wasser durchgeknetet, filtriert, auf Ton abgepresst und aus Eisessig umkristallisiert.

Die erhaltenen grünlich-gelben Nädelchen sahen einheitlich aus, schmolzen aber unscharf bei 220°.

Ich acetylierte sie und kristallisierte die in Alkohol schwer lösliche Acetylverbindung aus diesem Lösungsmittel um. Ich erhielt feine grüne Nädelchen, die bei 174° schmelzen.

1) Prachuap Bunnag, Diss. Weida i. Thür. 1929. Beiträge zur Kenntnis der Benzolo-β-Flavone, pag. 25.

Analyse des 2'-3'-Diacetoxybenzal-β-naphtocumaranons:

0,1998 g Sbstz.: 0,5196 g CO_2; 0,0788 g H_2O
$C_{23}H_{16}O_6$ Berechnet: C 71,13%; H 4,12%
Gefunden: C 70,93%; H 4,41%

Verseifung des 2'-3'-Diacetoxybenzal-β-naphtocumaranons.

Man löst das Acetylprodukt unter Erwärmen in Alkohol auf und versetzt die heisse Lösung tropfenweise mit 50% Kalilauge, wobei tiefrote Färbung auftritt und giesst hierauf auf Eis. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert wird und das

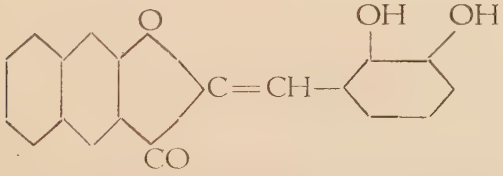
2'-3'-Dioxybenzal-β-naphtocumaranon darstellt.

Ich erhielt tiefgelbe mikroskopische Nädelchen, die bei 220° schwarz werden. Die Substanz zersetzt sich bei weiterem Erhitzen auf 230°. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, in verdünnter Natronlauge oliv-grün.

0,1620 g Sbstz.: 0,4446 g CO_2: 0,0620 g H_2O
$C_{19}H_{12}O_4$ Berechnet: C 75,00%; H 3,94%
Gefunden: C 74,85%; H 4,28%

Das Cumaranonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an.

Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit $\beta_1\beta_2$-Naphtocumaranon[1])



(2-3-Dioxy-benzal-$\beta_1\beta_2$-naphtocumaranon.)

1 Mol o-Protocatechualdehyd (1,35 g) und 1 Mol $\beta_1\beta_2$-Naphtocumaranon (1,8 g) wurden in 40 ccm Methanol in der Hitze aufzulösen versucht, was nicht möglich war; es wurden einige ccm Pyridin hinzugefügt, es trat dann leicht Lösung ein.

[1]) Ernst Wysard, Eine Synthese des 2-3-Naphtocumaranons, Jahrbuch d. philos. Fakultät II d. Universität Bern, Bd. II (1922) pag. 35.

Diese wurde mit 15 Tropfen Piperidin versetzt und im Eisschrank 14 Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene rotbraune Produkt wurde, weil es keine Neigung zur Kristallisation besass, acetyliert und in Eisessig aufgelöst.

Aus der Eisessiglösung schieden sich nur wenig Kristalle ab; es wurde das Lösungsmittel freiwillig verdunsten gelassen, der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift, und das mit Salzsäure abgeschiedene Kondensationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert.

Ich erhielt rotbraune mikroskopische Nädelchen, die bei 180° schwarz werden. Bei weiterm Erhitzen auf 210° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung.

0,1824 g Sbstz.: 0,4772 g CO_2; 0,0720 g H_2O
$C_{23}H_{16}O_6$ Berechnet: 71,13% H 4,12%
Gefunden: 71,39% H 4,41%

Die Kristalle lösen sich in verdünnter Kalilauge mit rötlicher Farbe auf. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün.

Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an.

2'-3'-Diacetoxybenzal-α-naphtocumaranon.

1 Mol α-Naphtocumaranon[1]) (1,8 g) und 1 Mol o-Protocatechualdehyd (1,35 g) wurden in 30 ccm Methanol aufgelöst. Die methylalkoholische Lösung der Komponenten wurde mit 15 Tropfen Piperidin versetzt und 8 Tage im Eisschrank stehen gelassen.

Die ausgeschiedenen Kristalle wurden zur Reinigung acetyliert, und die Acetylverbindung aus Alkohol umkristallisiert.

Ich erhielt kanariengelbe, seidenglänzende Nädelchen vom F.P. 200°.

Analyse des 2'-3'-Diacetoxy-benzal-α-naphtocumaranons:

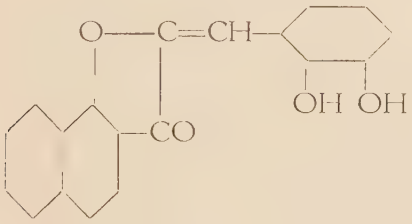
0,1954 g Sbstz.: 0,5080 g CO_2: 0,0722 g H_2O
$C_{23}H_{16}O_6$ Berechnet: C 71,13%; H 4,12%
Gefunden: C 70,90%; H 4,13%

[1]) Paul Lanz, Eine Synthese des α-Naphtocumaranons, Diss. Bern, 1921, pag. 23.

Verseifung des 2'-3'-Diacetoxy-benzal-α-naphtocumaranons.

Man löst die Acetylverbindung unter Erwärmen in Alkohol auf und versetzt tropfenweise mit 50% Kalilauge, wobei tiefweinrote Färbung auftritt und giesst auf Eis. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, das erwartete

2'-3'-Dioxybenzal-α-naphtocumaranon darstellt.



Kupferbraune, prismatische Spiesse, die bei 235° schwarz werden. Bei weiterm Erhitzen findet vollständige Zersetzung statt. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. In verdünnter Natronlauge lösen sie sich mit oliv-grüner Farbe auf, die nach längerem Stehen in rotbraun übergeht. Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an.

0,1962 g Sbstz.: 0,5390 g CO_2; 0,0748 g H_2O
$C_{19}H_{12}O_4$ Berechnet: C 75,00%; H 3,94%
Gefunden: C 74,92%; H 4,26%

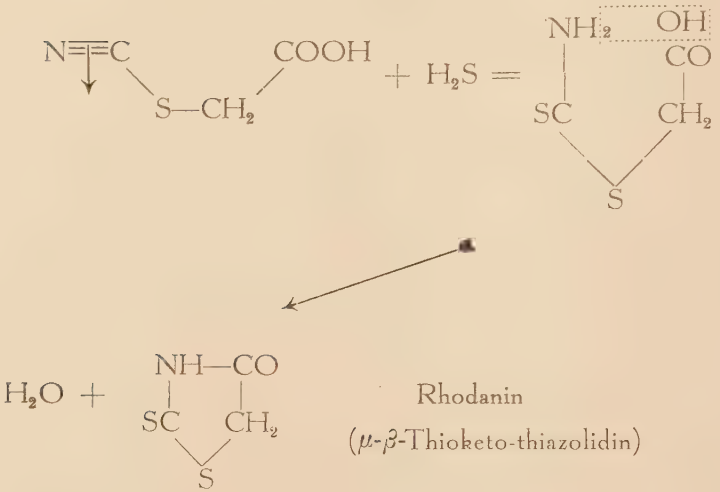
Kondensation von o-Protocatechualdehyd mit Rhodanin[1]).

$CH_2ClCOOH$ und $NCSNH_4$ setzen sich zum Teil in $NCS\text{-}CH_2COOH$ und NH_4Cl, zum Teil in $Cl\text{-}CH_2COONH_4$ und Rhodanwasserstoffsäure um.

[1]) Heinrich Reis, Ueber Rhodaninderivate, Diss. Zürich 1922.

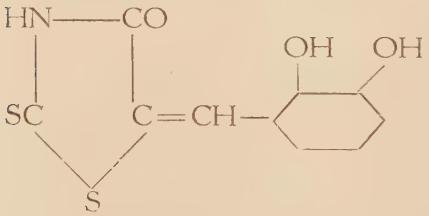
Diese zerfällt in COS und NH_3, bezw. in CO_2, H_2S und NH_3.

$$NCSH + H_2O = COS + NH_3$$
$$COS + H_2O = H_2S + CO_2$$



Rhodanin
(μ-β-Thioketo-thiazolidin)

2-3-Dioxy-benzal-rhodanin.



1 Mol o-Protocatechualdehyd (2 g) und 1 Mol Rhodanin (1,9 g) werden in 30 ccm Methanol aufgelöst. Die warme Lösung wird mit 15 Tropfen Piperidin versetzt und 3 Tage lang im Eisschranke aufbewahrt. Die ausgeschiedenen von der Mutterlauge rot gefärbten Kristalle filtriert man ab und kristallisiert sie nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol um.

Ich erhielt orange-gelb gefärbte Nädelchen. Bei 200° wird die Substanz schwarz und bei 213° findet vollständige Zersetzung unter Aufquellung statt. Eine minime Spur löst sich in konzentrierter Schwefel-

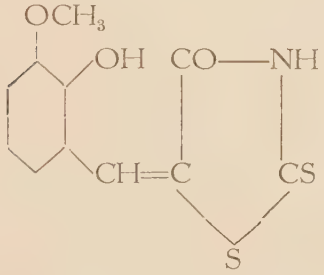
säure mit orange-gelber Farbe auf; nimmt man mehr von dem Körper, dann ist die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dunkelorange und in verdünnter Natronlauge rot.

0,1702 g Sbstz.: 8,4 ccm N_2 (718 mm, 22°)
0,1626 g Sbstz.: 0,3010 g $BaSO_4$
$C_{10}H_7O_3NS_2$ Berechnet: N 5,53%; S 25,20%
Gefunden: N 5,28%; S 25,42%

Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an.

III.

2-Oxy-3-methoxy-benzal-rhodanin.

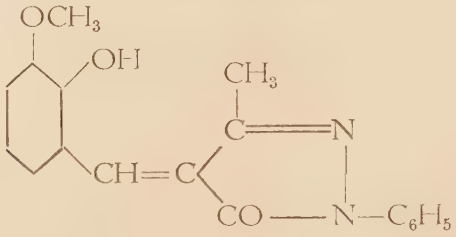


1 Mol o-Vanillin (2 g) und 1 Mol Rhodanin (1,7 g) werden in Alkohol gelöst und 5 ccm Aetzkali (2 : 3) zugegeben. Aus der blutroten Lösung scheidet sich ein roter Kristallbrei ab, den man in Wasser löst und mit Essigsäure ansäuert (H_2S-Geruch), wobei sich ein dunkelgelber Niederschlag abscheidet. Nach dem Trocknen auf Ton kristallisiert man ihn aus Alkohol um, in dem er schwer löslich ist. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel erhielt ich seidenglänzende orange Nädelchen, die bei 238° unter Zersetzung schmelzen. Die Kristalle mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich orange. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls orange, in verdünnter Natronlauge orange-rot.

0,1792 g Sbstz.: 8,5 ccm N_2 (715 mm, 20°)
0,2032 g Sbstz.: 0,3562 g $BaSO_4$;
$C_{11}H_9O_3NS_2$ Berechnet: N 5,24%; S 23,97%
Gefunden: N 5,10%; S 24,07%

Das Rhodanderivat färbt die Scheurer'schen Beizen schön an, weil es 3 chromophore Gruppen enthält:
C=C, C=O, C=S; Cu tiefbraun: Fe hellbraun.

Kondensation von o-Vanillin mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



(2′-Oxy-3′-methoxy-benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon)

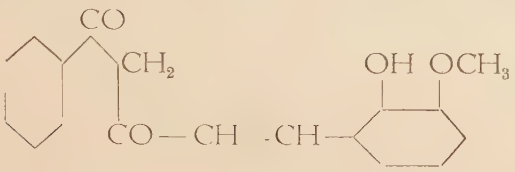
1 Mol o-Vanillin (3 g) und 1 Mol (3,4 g) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurden unter gelindem Erwärmen in Alkohol aufgelöst. Wird die orange gefärbte Lösung weiter erwärmt, dann scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab, und in wenigen Augenblicken ist der Kolbeninhalt fest geworden. Man versetzt mit Wasser, saugt ab und trocknet auf Ton. Zur Reinigung löst man den Körper in Phenol auf, filtriert und versetzt das Filtrat mit heissem Alkohol.

Man erhält kanariengelbe, mikroskopische Nädelchen vom F. P. 221°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelgrün mit bläulichem Stich, in verdünnter Natronlauge grünlichgelb.

0,1910 g Sbstz.: 16 ccm N_2 (715 mm, 21°)
0,1828 g Sbstz.: 0,4692 g CO_2; 0,0866 g H_2O
$C_{18}H_{16}O_3N_2$ Berechnet: N 9,09%, C 70,13%; H 5,19%
Gefunden: N 8,97%; C 70,00%; H 5,30%

Die Substanz färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

Kondensation von o-Vanillin mit Acetyl-acetophenon.



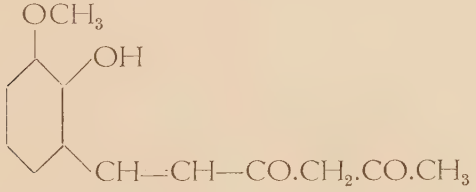
(2′-Oxy-3′-methoxy-cinnamoyl-acetophenon)

1 Mol o-Vanillin (5 g) und 1 Mol Acetylacetophenon (5,3 g) wurden in 20 ccm Alkohol aufgelöst, bei Zimmertemperatur mit 5 Tropfen Piperidin versetzt und solange im Eisschrank aufbewahrt bis sich ein Kristallbrei abschied. Dieser wurde auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt orange-gelbe, zu Drusen vereinigte Rhomben, die bei 154° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit Stich ins Grünliche, in verdünnter Natronlauge orange-gelb.

0,1934 g Sbstz.: 0,5180 g CO_2: 0,0980 g H_2O
$C_{18}H_{16}O_4$ Berechnet: C 72,97%; H 5,40%
Gefunden: C 73,05%; H 5,66%

Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

Kondensation von o-Vanillin mit Acetylaceton.



(2-Oxy-3-methoxy-benzyliden-acetylaceton)

5 g o-Vanillin (1 Mol) und 3,3 g Acetylaceton (1 Mol) wurden nach E. Knœvenagel und R. Arnot[1]) in 18 ccm Alkohol aufgelöst und unter guter Eiskühlung mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Es scheiden sich nach kurzer Zeit schöne Nadeln ab, die o-Vanillin sind. Lässt man unter fleissigem Schütteln das Ganze einige Tage im Eisschrank stehen,

[1]) B. 37, 4499 (1904).

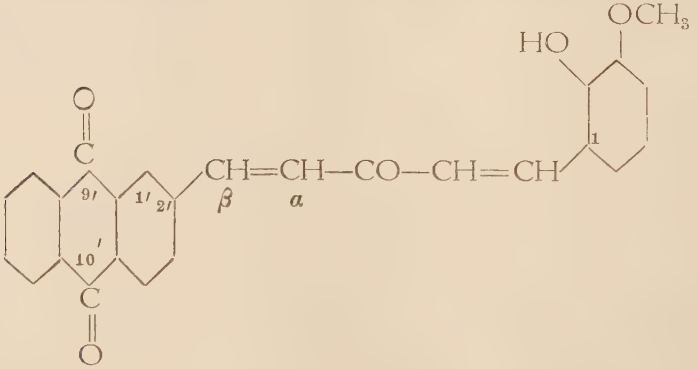
dann verschwinden die langen Nadeln, und allmählich scheidet sich ein kristalliner Kuchen ab. Nach dem Abfiltrieren versetzt man das Filtrat mit Wasser, es fällt o-Vanillin aus.

Der Kuchen aus Alkohol umkristallisiert, gibt schöne, schwach grünlichgelbe Spiesse, die bei 162° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in verdünnter Natronlauge mit orange Farbe auf.

0,2058 g Sbstz.: 0,5010 g CO_2; 0,1056 g H_2O
$C_{13}H_{14}O_4$ Berechnet: C 66,66%; H 5,98%
Gefunden: C 66,39%; H 5,74%

Das 1-3 Diketon färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

Kondensation von β-Anthrachinonaldehyd[1]) mit dem 2-Oxy-3-methoxy-styryl-methyl-keton.



(α-[2-Oxy-3-methoxy-cinnamoyl-]β-[9'-10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)

Das 2-Oxy-3-methoxy-styryl-methyl-keton von H. Nomura[2]) stellte ich nach C.D. Harries[3]) dar, der aus Salicylaldehyd und Aceton das Methyl-o-cumarketon synthetisierte.

5 g o-Vanillin wurden in 14 g 10% Natronlauge gelöst; die Lösung versetzte ich abwechselnd mit 5 g Aceton und mit 20 ccm Natronlauge derselben Konzentration unter Schütteln, und das Ganze wurde mit

[1]) Helv. chim. acta, Vol. IV, 782 (1921).
[2]) H. Nomura, Zentralblatt, 1921, I, 1017.
[3]) Ber. 24, 3180 (1891).

Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Nach 3 Tagen säuerte ich die orange gefärbte Lösung mit Salzsäure an, das abgeschiedene Oel erstarrte nach einiger Zeit, und der Kuchen wurde aus Alkohol umkristallisiert.

Das ungesättigte Oxyketon zeigt alle von H. Nomura angegebenen Eigenschaften.

Man löst 4 g β-Anthrachinonaldehyd (1 Mol) und 3 g (1 Mol) 2-Oxy-3-methoxy-styryl-methyl-keton in 400 ccm Alkohol auf, lässt die filtrierte Lösung auf 50° abkühlen und versetzt sie dann mit 2 g 33% Natronlauge.

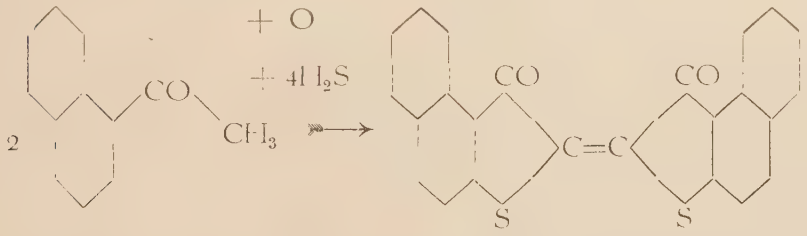
Es scheidet sich ein dunkler Kristallbrei ab, der nach dem Ansäuern hellgrün wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Trocknen im Trockenschranke bei 100° bis zum Verschwinden des Nitrobenzolgeruches schmelzen die orange-gelben Prismen bei 222°.

0,1848 g Sbstz.: 0,5168 g CO_2; 0,0718 g H_2O
$C_{26}H_{18}O_5$ Berechnet: C 76,09%; H 4,39%
Gefunden: C 76,27%; H 4,34%

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle dunkelorange; eine Spur derselben löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auf. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist weinrot. Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

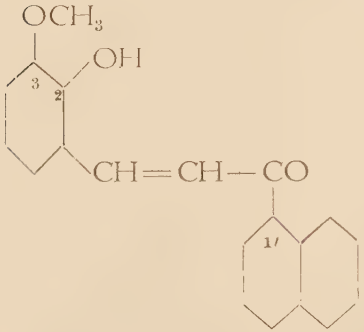
Kondensation von o-Vanillin mit α-Acetonaphton[1]).

α-und β-Acetylnaphtalin lassen sich in Thioindigofarbstoffe der Naphtalinreihe überführen[2]).



[1]) Alex. St. Pfau und A. Ortner. Helv. chim. acta, Vol. IX, 669 (1926).
[2]) Z. Bl. 1930, 3408.

2-Oxy-3-methoxy-1′-naphtochalkon.



Molekulare Mengen von o-Vanillin (8 g) und α-Acetonaphton (8,9 g) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und warm mit 16 g 50% Natronlauge versetzt; intensive Rotfärbung trat auf. Als sich nach 8-tägigem Stehen im Eisschrank kein festes Produkt abgeschieden hatte, wurde die Lösung mit Eiswasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert.

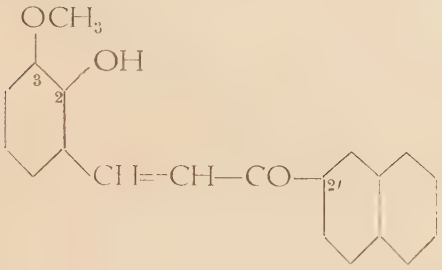
Ein teils festes, teils öliges Produkt schied sich ab, das nach kurzer Zeit ganz fest wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich zu Drusen vereinigte, gelbe Prismen mit rotviolettem Oberflächenglanz vom F.P. 127°.

0,1994 g Sbstz.: 0,5756 g CO_2; 0,0908 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_3$ Berechnet: C 78,95%; H 5,26%
Gefunden: C 78,70%; H 5,09%

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle mit orangeroter Farbe, in verdünnter Natronlauge mit orange-gelber Farbe auf.

Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen schön an: Cr grün; Th und Y schwach gelb; Fe braun.

Kondensation von o-Vanillin mit β-Acetonaphton.



(2-Oxy-3-methoxy-2′-naphtochalkon).

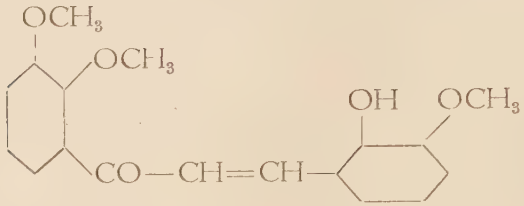
1 Mol o-Vanillin (4 g) und 1 Mol β-Acetonaphton (4,45 g) wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und heiss mit einer Lösung von 4 g Aetznatron in wenig Wasser vermischt. Es schied sich ein intensiv rot gefärbtes Kondensationsprodukt ab, das nach einigen Tagen in mit Essigsäure angesäuertes Eiswasser gegossen wurde.

Das gelb gefärbte Produkt wurde auf Ton abgepresst und aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkristallisiert. Ich erhielt zu Drusen vereinigte grüne Prismen mit einem Stich ins Gelbliche, die bei 151° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, in alkoholischer Lauge blutrot.

0,1628 g Sbstz.: 0,4720 g CO_2; 0,0794 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_3$ Berechnet: 78,95% H 5,26%
Gefunden: 79,07% H 5,45%

Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

Einwirkung von o-Vanillin auf 2-3-Dimethoxyacetophenon[1].)



(2′-3′-3-Trimethoxy-2-oxy-chalkon).

Das 2-3-Dimethoxy-acetophenon (o-Acetoveratrol)[2]) kann nach F. Mauthner unchwer aus dem 2-3-Dimethoxy-benzoylessigsäuremethylester durch Ketonspaltung gewonnen werden.

Ich stellte es nach dem Verfahren von H. v. Krannichfeldt durch Oxydation des 2-3-Dimethoxy-phenyl-methyl-carbinols dar.

Molekulare Mengen von o-Vanillin (4,9 g) und 2-3-Dimethoxy-acetophenon (5,8 g) wurden in 30 ccm Alkohol aufgelöst und heiss mit 12 g 50% Natronlauge versetzt.

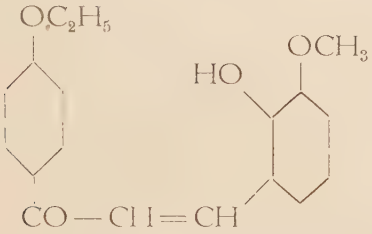
Beim Erkalten schied sich aus der dunkel gefärbten Lösung ein öliges Produkt ab, das auch nach wochenlangem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Es wurde das Ganze mit Eiswasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert, und nach längerem Stehen erstarrte das wieder ölig abgeschiedene Kondensationsprodukt. Nach dem Abpressen auf Ton wurde das Chalkonderivat aus Alkohol umkristallisiert, und ich erhielt gelbe, zu Kristalldrusen vereinigte Prismen vom F.P. 131°.

0,1997 g Sbstz.: 0,5018 g CO_2; 0,1016 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_5$ Berechnet: C 68,79%; H 5,73%
Gefunden: C 68,53%; H 5,69%

In konzentrierter Schwefelsäure, sowie in verdünnter Natronlauge lösen sich die Kristalle mit orange Farbe auf. Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen schön an; Cr grün; Fe braun.

[1]) H. v. Krannichfeldt, B. 49, 4016 (1914).
[2]) Journal f. prakt. Chemie, 112, 57 (1926).

Kondensation von o-Vanillin mit p-Acetyl-phenetol.



(4′-Aethoxy-2-oxy-3-methoxy-chalkon).

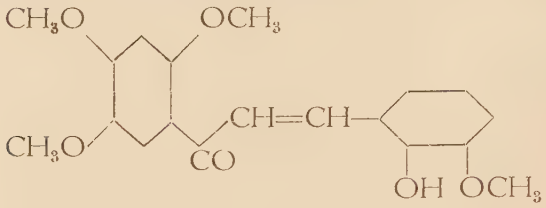
1 Mol p-Acetyl-phenetol (1,1 g) und 1 Mol o-Vanillin (1 g) wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und siedend heiss mit 6 g 50% Natronlauge versetzt. Der erstarrte Kolbeninhalt wurde nach einigen Tagen mit salzsäurehaltigem Wssser versetzt, und der grünliche Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert.

Ich erhielt kanariengelbe Nädelchen vom F.P. 145°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, in alkoholischer Lauge orange-rot.

0,1622 g Sbstz.: 0,4298 g CO_2; 0,0836 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_4$ Berechnet: C 72,48%; H 6,04%
Gefunden: C 72,27%; H 5,77%

Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen schön an: Cr grün; Fe hellbraun.

Kondensation von o-Vanillin mit 2-4-5-Trimethoxy-acetophenon.



(2′-4′-5′-3-Tetramethoxy-2-oxy-chalkon)

Molekulare Mengen von o-Vanillin (2,5 g) und dem Trimethyläther des Oxy-chinacetophenons[1]). (3,5 g) wurden in 30 g Alkohol aufgelöst und siedend heiss mit einer heissen Lösung von 4 g Aetznatron in wenig Wasser versetzt. Man lässt das Ganze im Eisschrank 8 Tage lang stehen, versetzt dann mit Eiswasser und säuert mit Essigsäure an. Der abgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält grünlich-gelbe Nädelchen vom F. P. 168°. Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure sowie in verdünnter Natronlauge mit orange Farbe auf.

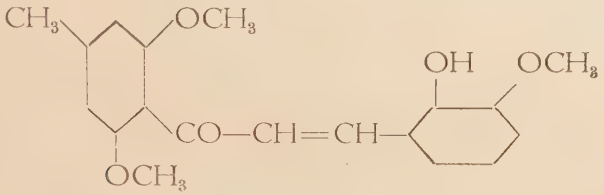
0,1886 g Sbstz.: 0,4574 g CO_2; 0,1007 g H_2O
$C_{19}H_{20}O_6$ Berechnet: C 66,27%; H 5,81%
Gefunden: C 66,14%; H 5,97%

Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

---

[1]) J. Reigrodski u. J. Tambor, Ber. 43, 1965 (1910).

Kondensation von o-Vanillin mit Orcacetophenondimethylaether[1]).



(4′-Methyl-2′-6′-3-trimethoxy-2-oxy-chalkon)

1 Mol o-Vanillin (1,4 g) und 1 Mol Orcacetophenondimethyläther (1,8 g) wurden in 20 ccm Alkohol aufgelöst und mit 4 g 50% Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt kristallinisch ab und wurde aus Alkohol umkristallisiert.

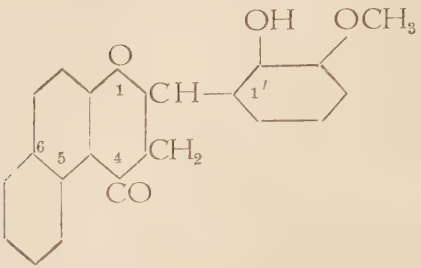
Ich erhielt weisse Blättchen vom F.P. 183°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure orange mit Stich ins Grünliche auf. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist orange-rot.

0,1822 g Sbstz.: 0,4648 g CO_2: 0,0964 g H_2O
$C_{19}H_{20}O_5$ Berechnet: C 69,51%; C 6,09%
Gefunden: C 69,57%; H 5,91%

Die Substanz färbt die Scheurer'schen Beizen schön an: Cr grün; Fe hellbraun,

[1]) S. Ludwinowski u. J. Tambor, Ber. 39, 4040, (1906).

Kondensation von 1-Aceto-2-naphtol mit o-Vanillin[1]).



(5-6-Benzolo-2′-oxy-3′-methoxy-flavanon.)

Bei der Kondensation von o-Vanillin mit 1-Aceto-2-naphtol entsteht, wie ich in vielen Versuchen unter den verschiedensten Kondensationsbedingungen feststellte, sehr wenig oder gar kein „Chalkon", sondern in guter Ausbeute der „Flavanonkörper", aus dem ich dann durch Aufspaltung das „Chalkon" gewann.

18,6 g 1-Aceto-2-naphtol (1 Mol) und 15,2 g o-Vanillin (1 Mol) werden in 300 ccm Alkohol von 96% in der Wärme gelöst. Zu dieser warmen Lösung werden unter Schütteln 250 g 60% Kalilauge zugesetzt, und das Ganze 2 Stunden lang unter Rückflusskühlung in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wird die dunkelrote Lösung mit viel Wasser versetzt, durch Hinzugabe von Eis stark gekühlt und mit verdünnter Salzsäure unter stetem Rühren bis zur sauren Reaktion versetzt; das rohe Flavanonderivat fällt in rotbraunen Flocken aus. Das abgesaugte und auf Ton getrocknete Rohprodukt wird in siedendem Alkohol gelöst und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt.

Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in schwach orange gefärbten Blättchen vom F.P. 180°. Aus Aceton umkristallisiert, erhält man sehr schwach rosa gefärbte Prismen vom gleichen Schmelzpunkt. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

0,2034 g Sbstz.: 0,5578 g CO_2; 0,0924 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_4$ Berechnet: C 75 %; H 5 %
Gefunden: C 74,79%; H 5,08%

[1]) Ernst Beyer, Studien in der Gruppe der Naphtoflavone. Diss. Bern, 1914 pag. 24.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle mit grünlichgelber Farbe auf; in verdünnter, warmer Natronlauge sind sie mit orange Farbe, in alkoholischer Lauge mit blutroter Farbe löslich.

Das Flavanonderivat ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer löslich in Aether und Ligroin.

Oxim des 5-6-Benzolo-2'-oxy-3'-methoxy-flavanons.

Die Darstellung des Oxims erfolgte nach Paul Pfeiffer[1]):

1 g Flavanon und 1 g salzsaures Hydroxylamin wurden 2 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Zusatz von Natriumacetat erwärmt. Nach dem Eingiessen in Wasser fällt das Oxim in hellgelben Flocken aus. Man filtriert ab, trocknet auf Ton und kristallisiert aus Alkohol um. Ich erhielt das Oxim in weissen glänzenden Nädelchen mit gelblichem Stich, die bei 187° schmelzen.

0,1830 g Sbstz.: 6,6 ccm N_2 (712 mm, 20°)
0,1624 g Sbstz.: 0,4264 g CO_2; 0,0736 g H_2O
$C_{20}H_{17}O_4N$ Berechnet: N 4,18%; C 71,64%;
H 5,08%;
Gefunden: N 3,88%; C 71,60%;
H 4,86%;

5-6-Benzolo-2'-acetoxy-3'-methoxy-flavanon.

Durch kurzes Erhitzen des Flavanonkörpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht leicht das Acetylprodukt. Man verreibt mit Wasser, wäscht gut aus, filtriert und kristallisiert es unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol um. Sehr schwach rosa gefärbte Täfelchen, die bei 159° schmelzen.

0,1742 g Sbstz.: 0,4650 g CO_2; 0,0822 g H_2O
$C_{22}H_{18}O_5$ Berechnet: C 72,93%; H 4,97%
Gefunden: C 72,80%; H 5,27%

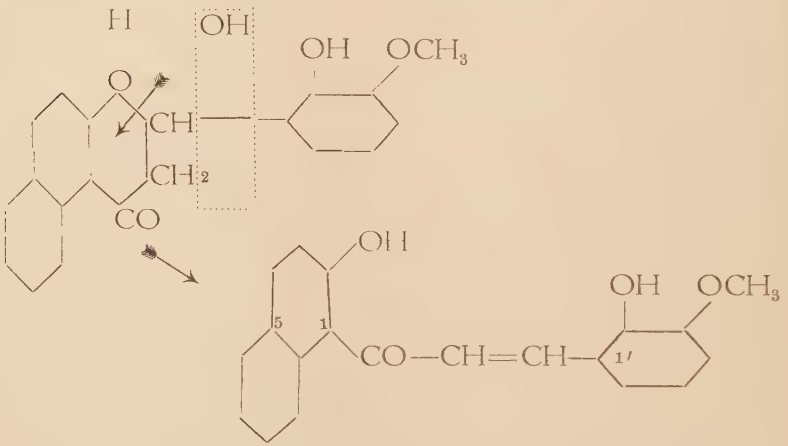
[1]) J. pr. Ch. 108, 351 (1924).

Chalkonderivat aus o-Vanillin und 1-Aceto-2-naphtol.

(2-2′-Dioxy-3′-methoxy-5-6-benzolo-chalkon).

Da, wie schon erwähnt, bei der Kondensation von o-Vanillin mit 1-Aceto-2-naphtol unter verschiedenen Bedingungen das Chalkonderivat nur in minimen Mengen oder gar nicht entsteht, so versuchte ich auf andere Weise das Chalkonderivat zu gewinnen, indem ich das Flavanonderivat mit Natriumalkoholat aufspaltete. Ausserdem erhielt ich es durch Verseifung des nach Asahina und Inubuse aus dem 5-6-Benzolo-2′-oxy-3′-methoxy-flavanon dargestellten 2-2′-Diacetoxy-3′-methoxy-5-6-benzolo-chalkons.

a. Aufspaltung des 5-6-Benzolo-2′-oxy-3′-methoxy-flavanons mit Natriumalkoholat[1]).



1 g des Flavanonderivates wird mit Natriumalkoholat (2 g Natrium und 5 g Alkohol) eine Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Man giesst in verdünnte Essigsäure ein, filtriert den gelbroten Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbe, prismatische Nädelchen mit Stich ins Grünliche, die bei 179° schmelzen.

[1]) Max Müller, Untersuchungen in der Gruppe der β-Flavone. Diss. Bern, 1929 (pag. 23).

0,1516 g Sbstz.: 0,4718 g CO_2; 0,0660 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_4$ Berchnet: C 75 %; H 5 %
Gefunden: C 75,16%; H 4,87%

Die Nädelchen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und bläulicher Fluoreszenz auf. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist orange-rot, in verdünnter Natronlauge grünlich-gelb.

Aufspaltung des 5-6-Benzolo-2′-oxy-3′-methoxy-flavanons mit Acetanhydrid.

(2-2′-Diacetoxy-3′-methoxy-5-6-benzolo-chalkon.)

Die Aufspaltung des Flavanonderivates wurde nach Asahina und Inubuse[1]) mit Acetanhydrid vorgenommen:

2 g des Flavanonderivates wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 g entwässertem Natriumacetat 6 Stunden lang auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Die dunkelrote Lösung wurde in eisgekühltes Wasser eingegossen, wobei sich ein dunkelrotbraunes Oel abschied, das ich mit Aether aufnahm. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Lösungsmittels liess ich das Produkt mehrere Wochen im Eisschrank stehen, wobei es langsam erstarrte. Die kristallinische Masse wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt schwach bräunlich-gelbe Nadeln, die strahlig zu Büscheln vereinigt sind, bei 109° weich werden und bei 113 bis 115° schmelzen.

0,1642 g Sbstz.: 0,4276 g CO_2; 0,0720 g H_2O
$C_{24}H_{20}O_6$ Berechnet: C 71,29%; H 4,95%
Gefunden: C 71,03%; H 4,90%

b. Verseifung des 2-2′-Diacetoxy-3′-methoxy-5-6-benzolo-chalkons.

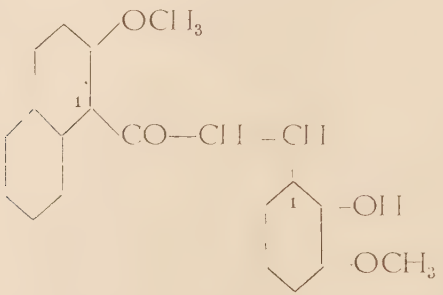
Das acetylierte Chalkonderivat wurde in wenig Alkohol gelöst, mit wenig konzentrierter Natronlauge versetzt und kurze Zeit gekocht. Hierauf wurde auf Eis gegossen und angesäuert. Nach dem Trocknen auf Ton kristallisierte ich das gelb-rote Produkt aus Alkohol um und erhielt gelbe prismatische Nädelchen mit Stich ins Grünliche, vom F.P. 179°.

---

[1]) Asahina und Inubuse, Ueber die Konstitution des Naringenins, B. 61, 1516 (1928).

Das auf diesem Wege erhaltene Chalkonderivat ist identisch mit dem durch Aufspaltung des 5-6-Benzolo-2′-oxy-3′-methoxy-flavanons mit Natriumalkoholat erhaltenen Produkte, was durch den Mischschmelzpunkt bestätigt wird. Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

Kondensation von o-Vanillin mit dem Methylæther des 1-Aceto-2-naphtols.



(2-Oxy-3-2′-dimethoxy-5′-6′-benzolo-chalkon[1]).

1 Mol o-Vanillin (3,8 g) und 1 Mol 1-Aceto-2-naphtol-methyl-æther[2]) (5 g) wurden in 40 ccm Alkohol aufgelöst und lauwarm mit einer Lösung von 4 g Aetznatron in wenig Wasser vermischt. Nach kurzem Stehen schied sich ein rotes Kondensationsprodukt ab, welches mit Eiswasser und Essigsäure versetzt wurde. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt grünlich-gelbe, zu Sternchen vereinigte Prismen, die bei 167° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit zinnoberroter Farbe, in verdünnter Natronlauge bei gelindem Erwärmen mit orange Farbe auf.

0,1868 g Sbstz.: 0,5162 g CO_2; 0,0858 g H_2O
$C_{21}H_{18}O_4$ Berechnet: C 75,45%; H 5,35%;
Gefunden: C 75,37%; H 5,14%;

Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

[1]) Nomenklatur: v. Kostanecki und Tambor, Ueber das α-Cumarylphenylketon, B. 1896, 248, (29).
[2]) K. Fries, Ber. 54, 712 (1921).

2-Acetoxy-3-2′-dimethoxy-5′-6′-benzolo-chalkon.

Das Chalkonderivat wurde mit Acetanhydrid und essigsaurem Natron acetyliert, in Wasser gegossen, und das abgeschiedene Oel erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbliche Prismen mit schwach grünlichem Stich vom F.P. 130°.

0,1824 g Sbstz.: 0,4894 g CO_2: 0,0890 g H_2O
$C_{23}H_{20}O_5$ Berechnet: C 73,40%; H 5,32%
Gefunden: C 73,23%; H 5,46%

2-Acetoxy-3-2′-dimethoxy-5′-6′-benzolo-chalkon-dibromid.

4 g des Acetylproduktes wurden in Chloroform aufgelöst und langsam mit einer Lösung von 1,7 g Brom (2 At.) in Chloroform versetzt, wobei äusserst schwache Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Man lässt das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur in einer Kristallisierschale verdunsten und verreibt den Rückstand mit Aether. Die entstandene milchige Masse erstarrt nach kurzer Zeit und wird hierauf im Dunkeln auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Aether erhält man weisse, nadelige Kristallbüschel, die unter Zersetzung bei 182° schmelzen.

0,1976 g Sbstz.: 0,3710 g CO_2; 0,0618 g H_2O
0,1768 g Sbstz.: 0,1250 g AgBr
$C_{23}H_{20}O_5Br_2$ Berechnet: C 51,49%; H 3,73%
Br 29,84%;
Gefunden: C 51,21%; H 3,49%;
Br 30,09%;

Das Bromderivat ist leicht löslich in Chloroform. In der Wärme ist es in Aceton, Xylol, Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ebenfalls leicht löslich, schwerer löslich dagegen in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich in Aether und Ligroin.

7-2′-Dimethoxy-5′-6′-benzolo-1′-benzoyl-2-cumaron.

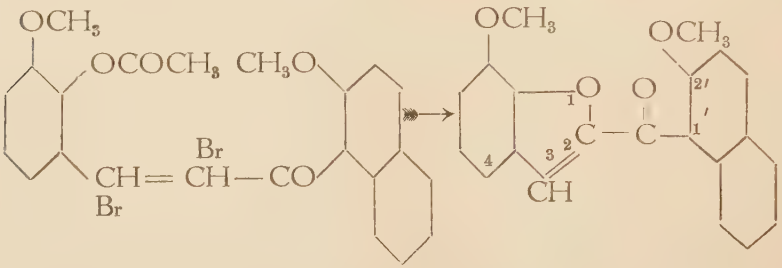
Löst man das acetylierte und bromierte Chalkonderivat in Pyridin-Alkohol auf und setzt zur auf ungefähr 80° erwärmten Lösung tropfenweise unter Umschütteln 50% Kalilauge hinzu, so nimmt die Lösung

tiefrote Farbe an. Man schüttelt bis zum Erkalten, versetzt mit viel Wasser, und wider Erwarten scheidet sich kein Niederschlag ab. Wird zur Lösung etwas Essigsäure gegeben, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab.

Derselbe wird zuerst aus verdünnter Essigsäure und dann aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert. Man erhält bräunlichgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen, die bei 201 bis 202° schmelzen und das erwartete

7-2'-Dimethoxy-5'-6'-benzolo-1'-benzoyl-2-cumaron

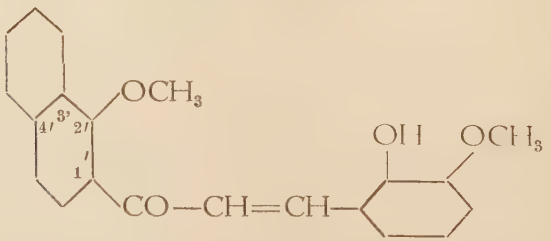
darstellen.



Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe auf.

0,1882 g Sbstz.: 0,5220 g CO_2; 0,0828 g H_2O
$C_{21}H_{16}O_4$ Berechnet: C 75,90%; H 4,82%
Gefunden: C 75,65%; H 4,92%

Kondensation von o-Vanillin mit dem Methylaether des 2-Aceto-1-naphtols.



(2-Oxy-3-2'-dimethoxy-3'-4'-benzolo-chalkon)

1 Mol o-Vanillin (3,8 g) und 1 Mol 1-Methoxy-2-aceto-naphtalin (5 g) wurden in 40 ccm Alkohol aufgelöst und mit 4 g in wenig Wasser aufgelöstem Aetznatron lauwarm vermischt. Nach 24-stündigem Stehen

erstarrte die rot gefärbte Lösung, welche mit Eiswasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert wurde. Der gelbgrüne, flockige Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt bernsteingelbe, prismatische Nadeln vom F.P. 120°

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange-rot, in alkoholischer Lauge tiefrot.

0,1780 g Sbstz.: 0,4910 g CO_2; 0,0832 g H_2O
$C_{21}H_{18}O_4$ Berechnet: C 75,45%; H 5,35%
Gefunden: C 75,23%; H 5,23%

2-Acetoxy-3-2′-dimethoxy-3′-4′-benzolo-chalkon.

Das Chalkonderivat wurde nach C. Liebermann und O. Hörmann acetyliert und hierauf in Wasser eingegossen. Das abgeschiedene dunkle Oel erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich braune, zu Kristalldrusen vereinigte Prismen, die bei 96° schmelzen.

0,1864 g Sbstz.: 0,5006 g CO_2; 0,0935 g H_2O
$C_{23}H_{20}O_5$ Berechnet: C 73,40%; H 5,32%
Gefunden: C 73,24%; H 5,61%

2-Acetoxy-3-2′-dimethoxy-3′-4′-benzolo-chalkon-dibromid.

3 g des Acetylproduktes wurden in Chloroform aufgelöst und langsam mit einer Lösung von 1,28 g Brom (2 At.) in Chloroform versetzt. Man lässt das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur in einer Kristallisierschale verdunsten. Das entstandene braunrote, ölige Produkt wird mehrmals mit Ligroin verrieben und in den Eisschrank gestellt, wobei es allmählich zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Trocknen auf Ton im Dunkeln und Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich feine, weisse mikroskopische Nädelchen, die im Lichte rasch einen rötlichen Stich annehmen und bei 143° schmelzen.

0,1728 g Sbstz.: 0,3246 g CO_2 0,0618 g H_2O
0,1548 g Sbstz.: 0,1098 g AgBr;
$C_{23}H_{20}O_5Br_2$ Berechnet: C 51,49%; H 3,73%
Br 29,84%
Gefunden: C 51,23%; H 4,00%
Br 30,18%

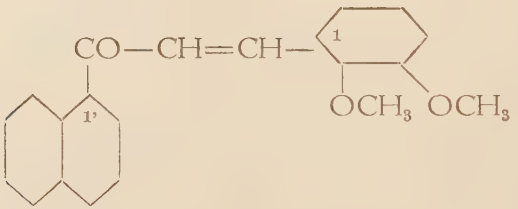
Verseifung des 2-Acetoxy-3-2′-dimethoxy-3′-4′-benzolo-chalkon-dibromides.

Man löst das acetylierte und bromierte Chalkonderivat in heissem Alkohol auf, lässt etwa die Hälfte des Lösungsmittels auf dem Wasserbade verdampfen und versetzt hierauf tropfenweise unter Umschütteln mit 50% Kalilauge, wobei intensive Rotfärbung auftritt.

Unter stetem Umschütteln lässt man erkalten und giesst dann in viel Wasser ein. Das abgeschiedene braunrote Verseifungsprodukt wurde auf Ton getrocknet und aus den verschiedensten Lösungsmitteln umzukristallisieren versucht, was mir aber nicht gelang.

IV.

Einwirkung von α-Aceto-naphton[1]) auf o-Veratrumaldehyd.



(2-3-Dimethoxy-1′-naphto-chalkon)

Nach F. Mauthner [Journal f. prakt. Chemie, Bd. 112, 60, (1926)] lässt sich der o-Veratrumaldehyd in guter Ausbeute aus o-Veratrumsäure gewinnen, die man durch Methylierung der Guajakol-o-carbonsäure mit Dimethylsulfat leicht erhält.

Ihr Chlorid in xylolischer Lösung im Wasserstoffstrome bei Gegenwart von Palladium reduziert, liefert o-Veratrumaldehyd.

Ich stellte den Aldehyd nach der guten Methode von Francis Noelting dar, indem ich die Natriumverbindung des o-Vanillins mit Dimethylsulfat in der Hitze behandelte.

---

[1]) Helv. chim. acta, Vol. IX, 669, (1926).

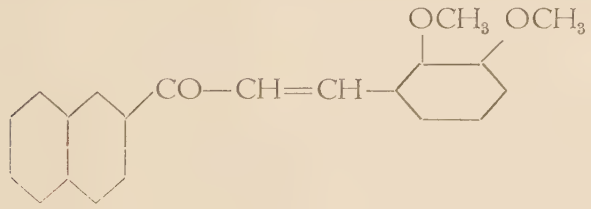
1 Mol α-Aceto-naphton (7 g) und 1 Mol o-Veratrumaldehyd[1]) (6,8 g) wurden in 70 ccm Alkohol aufgelöst und mit 25 ccm 10% Natronlauge versetzt.

Es schied sich ein Oel ab, das nach längerem Stehen im Eisschrank fest wurde.

Man versetzt das Ganze mit Eiswasser, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Ich erhielt schöne, geruchlose Nadeln, die einen schwach gelblichen Stich besitzen, bei 110° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit schwach gelblichem Stich lösen.

0,1814 g Sbstz.: 0,5256 g CO_2; 0,0908 g H_2O
$C_{21}H_{18}O_3$ Berechnet: C 79,24%; H 5,66%;
Gefunden: C 79,02%; H 5,60%;

Kondensation von o-Veratrumaldehyd mit β-Acetonaphton[2]).



(2-3-Dimethoxy-2′-naphto-chalkon)

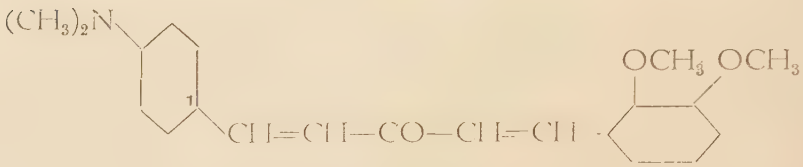
1 Mol o-Veratrumaldehyd (3,9 g) und 1 Mol β-Acetonaphton (4 g) wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 14 ccm 10% Natronlauge warm vermengt.

Die rot gefärbte Lösung erstarrte nach längerem Stehen; der feste Kuchen wurde mit Wasser versetzt, filtriert, auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nädelchen vom F.P. 75°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange-roter Farbe lösen.

0,1734 g Sbstz.: 0,5030 g CO_2; 0,0884 g H_2O
$C_{21}H_{18}O_3$ Berechnet: C 79,24%; H 5,66%
Gefunden: C 79,11%; H 5,70%

[1]) Francis Nœlting, l. c. Dissertation, pag. 74.
[2]) l. c.

Kondensation von o-Veratrumaldehyd mit Dimethylamido-benzalaceton[1]).

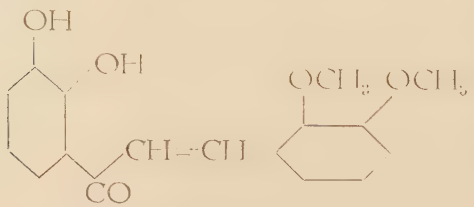


(4-Dimethylamino-2′-3′-dimethoxy-dibenzalaceton)

Man versetzt die Lösung von 1 Mol o-Veratrumaldehyd (3 g) und 1 Mol Dimethylamidobenzalaceton (2,6 g) in 30 ccm Alkohol mit 20 ccm 10% Natronlauge. Nach kurzem Stehen schied sich ein rotviolettes Kondensationsprodukt ab, welches abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wurde. Die rot-violetten, zu Drusen vereinigten Spiesse schmelzen bei 125°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange Farbe auf.

0,1926 g Sbstz.: 7,8 ccm N_2 (707 mm, 17°)
0,1796 g Sbstz.: 0,4904 g CO_2; 0,1082 g H_2O
$C_{21}H_{23}O_3N$ Berechnet: N 4,15%, C 74,74%; H 6,87%
Gefunden: N 4,43%; C 74,47%; H 6,71%

2-3-Dioxy-2'-3'-dimethoxy-chalkon.



1 Mol o-Veratrumaldehyd (1,6 g) und 1 Mol 2-3-Dioxy-acetophenon[2]) (1,5 g) in 10 ccm Alkohol aufgelöst und mit 6 g heisser, 50% Kalilauge versetzt, geben eine braunrote Lösung, die nach kurzer Zeit

[1]) Sachs & Lewin, B. 35,3575 (1902).
Der F.P. des Dimethylamido-benzalacetons liegt nicht bei 234°, sondern bei 134°, wie schon Staudinger & Kon (Liebigs Annalen, 384, 126) fanden.
[2]) H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4017 (1914).

zu einem roten Brei erstarrt, welcher mit Eiswasser und Essigsäure versetzt wurde. Die gelbe, flockige Fällung wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich dunkelgelbe mikroskopische Nädelchen vom F.P. 102°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange-gelb, in alkoholischer Lauge tiefrot.

0,1948 g Sbstz.: 0,4850 g CO_2: 0,0960 g H_2O
$C_{17}H_{16}O_5$ Berechnet: C 68 %; H 5,33%
Gefunden: C 67,90%; H 5,51%

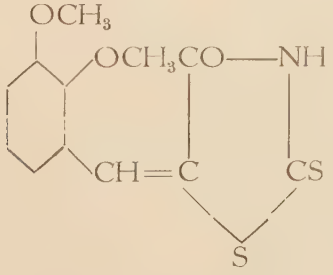
Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an.

2-3-Diacetoxy-2'-3'-dimethoxy-chalkon.

Das in üblicher Weise acetylierte und in Wasser eingegossene Produkt erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank zu einer festen Kruste, welche auf Ton abgepresst wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich bräunlich-gelbe Nädelchen vom F.P. 94°.

0,1670 g Sbstz.: 0,4032 g CO_2; 0,0808 g H_2O
$C_{21}H_{20}O_7$ Berechnet: C 65,63%; H 5,20%
Gefunden: C 65,85%; H 5,41%

Kondensation von o-Veratrumaldehyd mit Rhodanin.



(2-3-Dimethoxy-benzal-rhodanin)

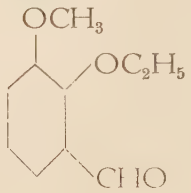
1 Mol o-Veratrumaldehyd (2 g) und 1 Mol Rhodanin (1,6 g) werden in Alkohol gelöst und 3 ccm Kalilauge (2:3) zugegeben. Nach kurzer Zeit findet Abscheidung eines orange gefärbten Kristallbreies statt. Man versetzt mit Wasser, wobei alles in Lösung geht, säuert mit Essigsäure an, (H_2S – Geruch) und ein gelber Niederschlag scheidet

sich ab. Dieser wird aus Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkristallisiert. Ich erhielt seidenglänzende, tiefgelbe Nädelchen vom F.P. 209°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle orange. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit grüner Fluoreszenz. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist grünlichgelb mit grüner Fluoreszenz.

0,1752 g Sbstz.: 7,8 ccm N_2 (714 mm, 20°)
0,1820 g Sbstz.: 0,3046 g $BaSO_4$
$C_{12}H_{11}O_3NS_2$ Berechnet: N 4,98%; S 22,77%
Gefunden: N 4,78%; S 22,98%

V.

Darstellung des 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehydes.



Die Darstellung des 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehydes wurde nach F. Schattner[1]) ausgeführt.

1 Mol o-Vanillin (50 g) wird in Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit 2 Mol gepulvertem Aetzkali (33 g) versetzt. Es scheidet sich das gelbe Kalisalz des o-Vanillins ab. Die Menge des Alkohols wird so bemessen, dass sich dasselbe nicht zusammenbackt. Nach Zugabe von $2^1/_2$ Mol Aethylbromid (88 g) in kleinen Anteilen wird das Ganze ca. 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; nach dieser Zeit ist nur noch eine ganz schwach alkalische Reaktion zu konstatieren. Man macht stark alkalisch und unterwirft das ätherlierte Produkt der Wasserdampfdestillation, wobei der Alkohol zuerst überdestilliert und dann ein Oel, der 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd, den man separat auffängt.

[1]) Fred Schattner, Zur Kenntnis der Indogenide, Diss. Bern 1919, pag. 26.

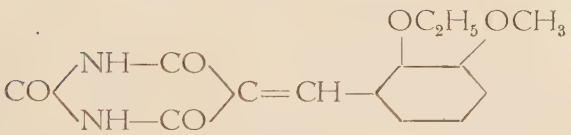
Das Oel wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, um geringe Mengen von Alkohol zu entfernen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers fraktioniert man das zurückgebliebene Oel, wobei die Hauptmenge als schwach gelb gefärbtes Oel zwischen 264 bis 265° übergeht.

Ausbeute: 42 g = 70%.

Die von F. Schattner ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2081 g Sbstz.: 0,5074 g CO_2; 0,1231 g H_2O
$C_{10}H_{12}O_3$ Berechnet: C 66,67%; H 6,67%
Gefunden: C 66,52%; H 6,62%

2-Aethoxy-3-methoxy-benzal-barbitursäure.



Nach dem Verfahren von M. Conrad und H. Reinbach[1]) wurde eine heisse wässerige Lösung von 1 Mol Barbitursäure (2,8 g) mit 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) versetzt und unter häufigem Umschütteln solange auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis sich ein dicker gelber Kristallbrei abschied, was nach ungefähr einer Stunde der Fall war. Es ist zweckmässig, das Kölbchen lose mit einem Korkstopfen zu verschliessen.

Der auf Ton abgepresste Kristallbrei wurde aus Alkohol umkristallisiert. Kanariengelbe Nädelchen, die bei 229° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die nach ganz kurzer Zeit in olivgrün übergeht.

0,2170 g Sbstz.: 19,4 ccm N_2 (719 mm, 19°)
0,1736 g Sbstz.: 0,3672 g CO_2; 0,0742 g H_2O
$C_{14}H_{14}O_5N_2$ Berechnet: N 9,65%; C 57,92%
H 4,86%
Gefunden: N 9,75%; C 57,69%
H 4,78%

[1]) Ber. 34, 1340 (1901).

2-Aethoxy-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure.

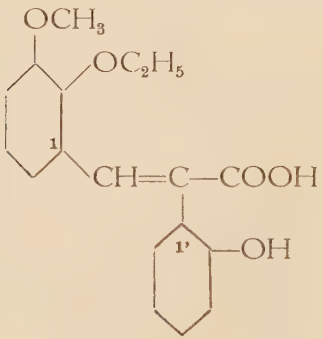
1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) und 1 Mol bei 120° getrocknetes phenylessigsaures Natrium (4,55 g) wurden mit 30 g Acetanhydrid 6 Stunden lang im Oelbade auf 160 bis 170° erhitzt.

Zur Zersetzung des Acetanhydrides wurde das Ganze mit Wasser gekocht, heiss mit Natronlauge alkalisch gemacht und vom ungelösten Anteil, einer geringen Menge einer öligen Schmiere, durch Filtrieren (nasses Faltenfilter) getrennt.

Das erkaltete alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, und das abgeschiedene Zimtsäurederivat zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt fast farblose prismatische Nadeln mit schwachem Stich ins Gelbliche, welche bei 156° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure sind die Nadeln mit intensiv olivgrüner Farbe löslich.

0,1820 g Sbstz.: 0,4822 g CO_2; 0,0944 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_4$ Berechnet: C 72,48%; H 6,04%
Gefunden: C 72,26%; H 5,80%

2-Aethoxy-3-methoxy-2′-oxy-stilben-α-carbonsäure.



Indem ich 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) und 1 Mol bei 120° getrocknetes o-oxy-phenylessigsaures Natron[1]) (3,48 g) mit 30 g Acetanhydrid 12 Stunden lang im Oelbade auf 120 bis 125° erhitzte, bildete sich die 2-Aethoxy-3-methoxy-2′-oxy-stilben-α-carbonsäure.

[1]) v. Kostanecki, Ber. 42, 828 (1909).

Die Aufarbeitung derselben erfolgte wie bei der 2-Aethoxy-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure, (pag. 58) mit der Ergänzung, dass zur vollständigen Verseifung der acetylierten Oxygruppe vor dem Ansäuern kurze Zeit mit Natronlauge gekocht wurde.

Aus Alkohol umkristallisiert, wird die Säure in grünlichen Prismen erhalten, die bei 122° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlich. Mit Eisenchloridlösung entsteht eine intensiv blauviolette Färbung.

Die Substanz färbt die Scheurer'schen Beizen nur schwach an: Fe hellbraun. Die Ausbeute war schlecht.

0,2052 g Sbstz.: 0,5160 g CO_2; 0,1012 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_5$ Berechnet: C 68,78%; H5,73%
Gefunden: C 68,58%; H 5,51%

2-Aethoxy-3-methoxy-2'-methoxy-stilben-α-carbonsäure.

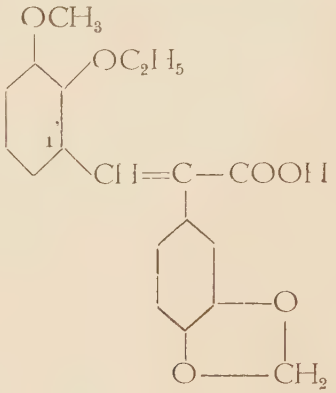
Die Synthese der 2-Aethoxy-3-2'-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure erfolgte unter genau denselben Bedingungen wie bei der 2-Aethoxy-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (pag. 58). 1 Mol 2 Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (3 g), 1 Mol bei 120° getrocknetes o-methoxy-phenyl-essigsaures Natron (3 g), 30 g Acetanhydrid.

Die Isolierung der Säure wurde nach der gleichen Vorschrift ausgeführt.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich schwach gelbliche, prismatische Nädelchen vom F.P. 115°, die in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe löslich sind.

0,1804 g Sbstz.: 0,4580 g CO_2; 0,0978 g H_2O
$C_{19}H_{20}O_5$ Berchnet: C 69,51%; H 6,09%
Gefunden: C 69,24%; H 6,06%

2-Aethoxy-3-methoxy-3′-4′-methylendioxy-stilben-α-carbonsäure.



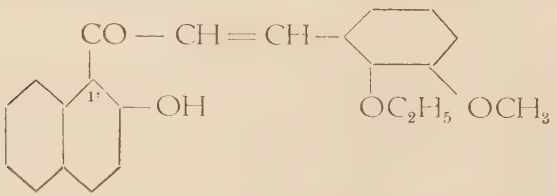
1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (5 g), 1 Mol bei 120° getrocknetes homopiperonylsaures Natrium (5,6 g), 30 g Acetanhydrid, 6-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 160 bis 170°.

Die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes erfolgte wie bei der 2-Aethoxy-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (pag. 58).

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man grünliche Blättchen, die bei 156° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe lösen.

0,1469 g Sbstz.: 0,3560 g CO_2: 0,0706 g H_2O
$C_{19}H_{18}O_6$ Berechnet: C 66,66%; H 5,27%
Gefunden: C 66,50%; H 5,40%

2′-Oxy-2-aethoxy-3-methoxy-naphto-chalkon.



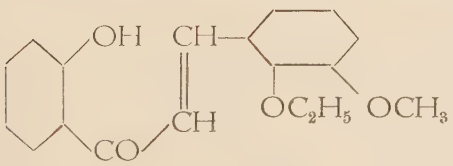
Molekulare Mengen von 1-Aceto-2-naphtol (4,13 g) und 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit 4 g 50% Natronlauge versetzt und 14 Tage im Eisschrank stehen gelassen.

Aus der rot gefärbten Lösung schied sich kein Niederschlag ab; sie wurde unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert, und der anfangs ölige Niederschlag erstarrte allmählich zu einer festen Kruste, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Chalkonderivat bildet orange-gelbe Nädelchen, die bei 93° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange-roter Farbe lösen. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist orange.

0,1592 g Sbstz.: 0,4410 g CO_2; 0,0818 g H_2O
$C_{22}H_{20}O_4$ Berechnet: C 75,86%; H 5,75%
Gefunden: C 75,55%; H 5,74%

Das Chalkonderivat färbt die Scheurer'schen Beizen sehr schön an: Gl gelb; Al, Cu, Ti gelb; Ur und Co rosa; Ce und Fe braun.

2'-Oxy-2-aethoxy-3-methoxy-chalkon.



In 30 ccm Alkohol wurden 1 Mol o-Oxyacetophenon (2,2 g) und 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (3 g) gelöst. Die warme alkoholische Lösung färbt sich beim Versetzen mit 6 g 50% Natronlauge rot. Nach 8-tägigem Stehen säuert man die alkalische Lösung unter Eiskühlung an, und das abgeschiedene Oel erstarrt allmählich zu einem Kuchen, der nach Abpressen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält schwach gelbe Blättchen mit grünlichem Stich vom F.P. 164°.

0,1508 g Sbstz.: 0,3998 g CO_2; 0,0780 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_4$ Berechnet: C 72,48%; H 6,04%
Gefunden: C 72,31%; H 5,78%

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Blättchen mit orange Farbe auf. In verdünnter Natronlauge sind sie erst beim Erwärmen spurenweise löslich und mit alkoholischer Lauge bilden sie eine grünlich-gelbe Lösung. Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen nicht an

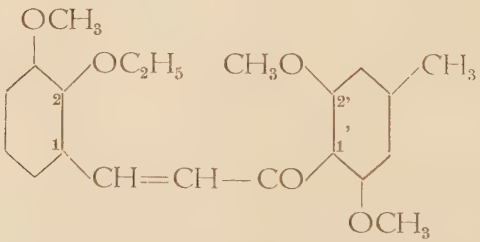
2'-3'-3-Trimethoxy-2-aethoxy-chalkon.

Molekulare Mengen 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) und 2-3-Dimethoxy-acetophenon (4 g) wurden in 40 ccm Alkohol aufgelöst, mit einer Lösung von 3 g Aetznatron in wenig Wasser versetzt und kurze Zeit gekocht. Es trat Rotfärbung auf. Beim Eingiessen in verdünnte mit Eis gekühlte Essigsäure, um die Lauge abzustumpfen, schied sich ein öliges Produkt ab, welches mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst im Eisschrank aufbewahrt wurde; auch nach 4-wöchigem Stehen fand keine Abscheidung statt. Ich liess nun die alkoholische Lösung nochmals 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, worauf beim Umschütteln plötzliche Kristallabscheidung stattfand. Die hellgelben, zu grossen Drusen vereinigte Prismen wurden filtriert, mit Alkohol gewaschen und schmolzen bei 69°.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefgelb mit Stich ins Orange.

0,1906 g Sbstz.: 0,4886 g CO_2; 0,1140 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_5$ Berechnet: C 70,17%; H 6,43%
Gefunden: C 69,91%; H 6,69%

Kondensation von 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Orcacetophenon-dimethylaether.



(4'-Methyl-2'-6'-3-trimethoxy-2-æthoxy-chalkon.)

1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (1,85 g) und 1 Mol Orcacetophenon-dimethylæther (2 g) in 20 ccm Alkohol aufgelöst, wurden mit 4 g 50% Natronlauge lauwarm vermischt und nach kurzer Zeit

schied sich in Form von feinen Nädelchen das Kondensationsprodukt ab. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich weisse Blättchen, die bei 138° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange-gelb.

0,2050 g Sbstz.: 0,5318 g CO_2; 0,1284 g H_2O
$C_{21}H_{24}O_5$ Berechnet: 70,78% H 6,74%
Gefunden: 70,75% H 7,00%

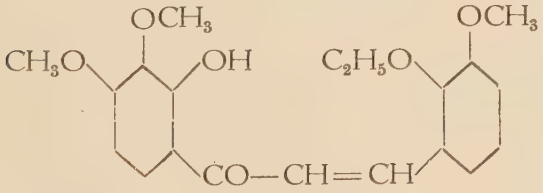
2′-3′-4′-3-Tetramethoxy-2-aethoxy-benzal-acetophenon.

1 Mol Gallacetophenontrimethylæther (3,5 g) und 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (3 g) in 40 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 10 ccm 10% Natronlauge versetzt. Die Kondensation wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Lösung nahm dunkelgrüne Färbung an und wurde nach acht Tagen angesäuert.

Das aus Alkohol umkristallisierte Chalkonderivat bildet gelbe, zu Drusen vereinigte Platten vom F.P. 76°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

0,1690 g Sbstz.: 0,4180 g CO_2; 0,0948 g H_2O
$C_{21}H_{24}O_6$ Berechnet: C 67,74%; H 6,45%
Gefunden: C 67,46%; H 6,28%

2′-Oxy-3′-4′-3-trimethoxy-2-aethoxy-benzalacetophenon.



1 Mol Gallacetophenondimethylæther (3,26 g), 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (3 g), 30 ccm Alkohol.

Die siedend heisse, alkoholische Lösung der Komponenten wurde mit 4 g in Wasser gelöstem Aetznatron versetzt. Sie färbte sich dunkel, und als nach wochenlangem Stehen im Eisschrank kein Niederschlag sich

abschied, wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, und der bald erstarrte Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Tiefgelbe Nädelchen vom F.P. 115°.

0,1740 g Sbstz.: 0,4264 g CO_2; 0,0986 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_6$ Berechnet: C 67,04%; H 6,14%
Gefunden: C 66,84%; H 6,33%

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Nädelchen mit zitronengelber Farbe auf. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist orange-gelb. Die Verbindung färbt die Scheurer'schen Beizen schön an: Gl gelb; Fe braun.

Kondensation von 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Phloracetophenontrimethylaether.

Methylierung der Cotorindenrückstände (Leucotin)[1].

Man löst 100 g Leucotin in Alkohol auf und gibt abwechselnd unter gutem Umschütteln 40 g heisses Dimethylsulfat und 20 g in möglichst wenig heissem Wasser gelöstes Natriumhydroxyd hinzu. (Vorsicht, guter Abzug!) Es entsteht eine heftige Reaktion. Nach deren Beendigung lässt man die Lösung bis zum Erkalten stehen und setzt dann, nach dem man geprüft, ob sie alkalisch reagiert, Wasser hinzu. Es scheidet sich ein Oel ab, welches sich beim längeren Stehen in eine feste, grauweisse Masse verwandelt, während das unveränderte Hydrocotoin und Protocotoin in Lösung bleiben. Die fest gewordene Masse wird nach kurzem Stehen abfiltriert, und das Filtrat zur Wiedergewinnung des unveränderten Leucotins angesäuert.

Der Prozess verläuft fast quantitativ, und höchst selten sind noch 5 g Leucotin vorhanden.

Darstellung des Phloroglucin-trimethylaethers.

30 g der methylierten Cotorinde werden mit 90 g zerkleinertem Aetznatron in einer Reibschale innig verrieben. Alsdann wird dieses Gemisch mit einem Zusatz von 20 ccm Wasser in einer eisernen Retorte

[1]) Die Cotorindenrückstände bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge von Hydro- und Protocotoin.

erhitzt. Als Vorlage benutzt man einen Fünfliterkolben, in dem sich 50 ccm Wasser befinden. Er muss so angebracht sein, dass er an keiner Stelle mit dem Eisen in Berührung kommt, und muss gut und stetig gekühlt werden, damit nicht der mit Wasserdampf flüchtige Phloroglucintrimethylaether entweicht. Das Ende der Schmelze erkennt man an dem Uebergehen einer braunen Masse. Der Alkylaether ist ein rein weisser Körper, der sich im Wasser der Vorlage ansammelt und zur Reinigung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird. Er kristallisiert aus Petrolaether in langen, prächtigen, farblosen Säulen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 52°.

Darstellung des Phloroacetophenon-trimethylaethers[1]).

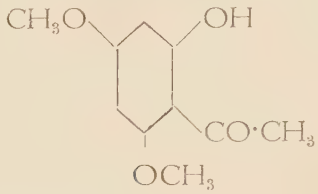
Man löst 5 g Phloroglucin-trimethylaether in der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff auf, gibt 6 g Acetylchlorid und dann in kleinen Portionen 8 g wasserfreies, sublimiertes Eisenchlorid hinzu. Es tritt Selbsterwärmung ein, die in eine heftige Reaktion übergeht, bei welcher Salzsäuredämpfe entweichen. Nach Beendigung derselben lässt man das Kölbchen eine Viertelstunde stehen und dampft dann den Schwefelkohlenstoff gut ab. Die übrigbleibende ölige Masse versetzt man mit Wasser und schüttelt gut durch, wobei eine körnig-kristalline Masse ausfällt, welche von noch anhaftendem Eisenchlorid stark rotbraun gefärbt ist.

Nach dem Abfiltrieren wird diese Masse durch Digerieren und gutes Auswaschen mit säurehaltigem Waschwasser vom Eisenchlorid befreit.

Zeigt die Färbung des Waschwassers an, dass kein Eisenchlorid mehr vorhanden ist, so erhält man durch ein mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser reinen Phloracetophenon-trimethylaether. Er stellt grosse, fast weisse Prismen dar, welche bei 99° schmelzen.

[1]) v. Kostanecki u. J. Tambor, Ber. 32, 2262 (1899).

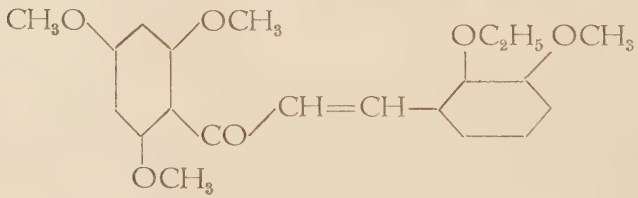
Phloracetophenon-dimethylaether.



3 g trockener, fein gepulverter Phloracetophenon-trimethylaether werden in einem Kölbchen mit 5 g frischem und ebenfalls fein gepulvertem Aluminiumchlorid eine Stunde lang im Oelbad auf 90-95° erhitzt. Das Produkt wird dann mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, abfiltriert, in gelinder Wärme mit verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert. Aus der kalten Lösung wird der Phloracetophenon-dimethylaether durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man hellbraungefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 85-88°.

Um den Phloroacetophenon-dimethylaether ganz rein zu erhalten, acetylierte ich ihn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Acetylprodukt lässt sich schön aus Alkohol umkristallisieren, schmilzt bei 107° und wird leicht verseift.

2′-4′-6′-3-Tetramethoxy-2-aethoxy-chalkon.



1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (3 g) und 1 Mol Phloroacetophenon-trimethylaether (3,5 g) wurden in 30 ccm Alkohol aufgelöst und mit 8 g 50 % Natronlauge versetzt. Die anfangs schwach rote Lösung schlug allmählich in gelb um und wurde nach 8 Tagen in viel Wasser eingegossen.

Der abgeschiedene und auf Ton abgepresste Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert, ergab weisse Nadeln vom F.P. 109°.

0,2056 g Sbstz.: 0,5104 g CO_2; 0,1136 g H_2O
$C_{21}H_{24}O_6$ Berechnet: C 67,74%; H 6,45%
Gefunden: C 67,71%; H 6,18%

In konzentrierter Schwefelsäure sind die Nadeln mit grünlich-gelber Farbe löslich.

2′-Oxy-4′-6′-3-trimethoxy-2-aethoxy-chalkon.

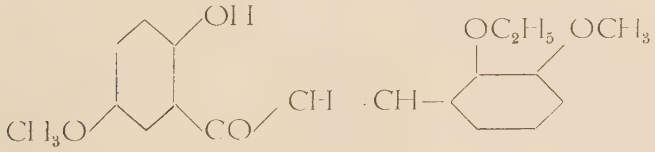
1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (1,8 g) und 1 Mol Phloracetophenondimethyläther (2 g) in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer heissen Lösung von 6 g 50% Natronlauge versetzt.

Die Lösung färbte sich dunkel; sie wurde nach achttägigem Stehen im Eisschrank mit Essigsäure angesäuert, und der abgeschiedene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt bernsteingelbe, zu Drusen vereinigte Prismen, die bei 107° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist orange.

0,1588 g Sbstz.: 0,3914 g CO_2; 0,0846 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_6$ Berechnet: C 67,04%; H 6,14%
Gefunden: C 67,22%; H 5,96%

Die Substanz färbt die Scheurer'schen Beizen schön an: Gl gelb; Fe braun.

2′-Oxy-5′-3-dimethoxy-2-aethoxy-chalkon.



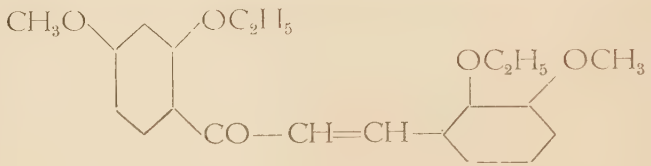
Eine Lösung von 1 Mol 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (4 g) und 1 Mol Chinacetophenon-monomethyläther (3,6 g) in 30 ccm Alkohol wurde mit 4 g 50% Natronlauge versetzt. Die Kondensation und Aufarbeitung der rot gefärbten Lösung erfolgte wie beim Kondensationsprodukte aus 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd und Phloracetophenondimethyläther (pag. 67).

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man orange Nadeln vom F.P. 89°. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit orange Farbe, in alkoholischer Lauge mit blutroter Farbe löslich.

0,1876 g Sbstz.: 0,4772 g CO_2; 0,0990 g H_2O
$C_{19}H_{20}O_5$ Berechnet: C 69,51%; H 6,09%
Gefunden: C 69,38%; H 5,90%

Die Substanz färbt die Scheurer'schen Beizen sehr schön an: Gl intensiv orange-rot.

Kondensation
von 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd mit aethyliertem Päonol[1])



(2'-2-Diæthoxy-4'-3-dimethoxy-chalkon).

Molekulare Mengen von 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd (1,7 g) und 2-Aethoxy-4-methoxy-aceto-phenon (1,9 g) in 25 ccm Alkohol aufgelöst, wurden lauwarm mit 4 g Natronlauge (50%) versetzt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschranke schied sich das Kondensationsprodukt in Nadeln ab, die nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Schwach gelbe, zu Drusen vereinigte Kristallspiesse, die bei 96° schmelzen.

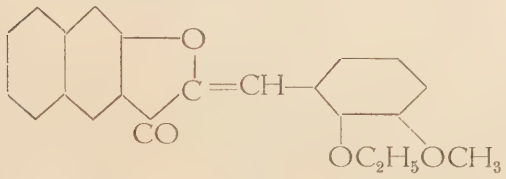
Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle intensiv orange-rot. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange-gelb.

0,2100 g Sbstz.: 0,5444 g CO_2; 0,1296 g H_2O
$C_{21}H_{24}O_5$ Berechnet: C 70,78%; H 6,74%
Gefunden: C 70,67%; H 6,90%

---

[1]) Otto Keller, Synthese des 2'-4'-Diaethoxy-5'-Brom-1-Benzoylcumarons, Diss. Bern, 1909, pag. 53.

Kondensation von 2-Aethoxy-3-methoxy-benzaldehyd mit $\beta_1\beta_2$-Naphtocumaranon.



(2'-Aethoxy-3'-methoxy-benzal-$\beta_1\beta_2$-naphtocumaranon).

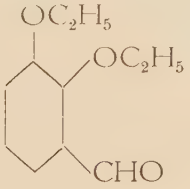
Werden molekulare Mengen $\beta_1\beta_2$-Naphtocumaranon (1,84 g) und æthyliertes o-Vanillin (1,8 g) in 30 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und heiss mit 2 ccm Kalilauge (50%) vermischt, so scheidet sich nach wenigen Augenblicken ein dicker, grüner Kristallbrei aus. Nach einigen Stunden digeriert man ihn mit Wasser, filtriert und presst auf Ton ab.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem das Kondensationsprodukt ziemlich schwer löslich ist, erhielt ich kanariengelbe Nädelchen vom F.P. 178°. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grasgrün.

0,1840 g Sbstz.: 0,5138 g CO_2: 0,0898 g H_2O
$C_{22}H_{18}O_4$ Berechnet: C 76,29%; H 5,20%
Gefunden: C 76,15%; H 5,45%

VI.

Darstellung des 2-3-Diaethoxy-benzaldehydes.



10 g o-Protocatechualdehyd (1 Mol) werden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 12 g Aetzkali (3 Mol) versetzt. Man erhitzt das Ganze unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade, und gibt in kleinen Portionen 44 g Aethyljodid (4 Mol) hinzu. Nach 12-stündigem Kochen reagiert die Lösung nur noch ganz schwach alkalisch.

Man filtriert von dem abgeschiedenen Kaliumjodid ab, wäscht es mit Alkohol aus, macht mit Natronlauge stark alkalisch und leitet Wasserdampf durch.

Nach der Vertreibung des Alkohols geht der 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd als farbloses Oel über. Das Destillat wird ausgesalzen und mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen der ætherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wird nach dem Abdestillieren des Aethers das zurückbleibende Oel fraktioniert, wobei die Hauptmenge als schwach gelb gefärbtes Oel zwischen 268 bis 270° übergeht. Ausbeute 7.5 g = 54%.

0,2030 g Sbstz.: 0,5052 g CO_2; 0,1356 g H_2O
$C_{11}H_{14}O_3$ Berechnet: C 68,04% H 7,22%
Gefunden: C 67,87% H 7,47%

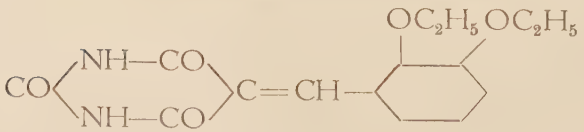
Semikarbazon des 2-3-Diaethoxy-benzaldehydes.

1 Mol Semikarbazidhydrochlorid wird in Wasser aufgelöst und mit 1 Mol in Alkohol gelöstem Kaliumacetat versetzt. Zur Semikarbazonlösung gibt man in etwas Alkohol gelöst, 1 Mol 2-3-Diæthoxybenzaldehyd unter kräftigem Umschütteln und erhitzt kurze Zeit auf dem Drahtnetz. Es scheidet sich ein dicker, weisser Niederschlag ab, versetzt ihn mit Wasser und filtriert ab.

Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich feine, weisse Nädelchen vom F.P. 212°.

0,1736 g Sbstz.: 26,6 ccm N_2 (707 mm, 17°)
0,1758 g Sbstz.: 0,3706 g CO_2; 0,1104 g H_2O
$C_{12}H_{17}O_3N_3$ Berechnet: N 16,73%, C 57,37%; H 6,77%
Gefunden: N 16,56%; C 57,49%; H 7,02%

2-3-Diaethoxy-benzal-barbitursäure.



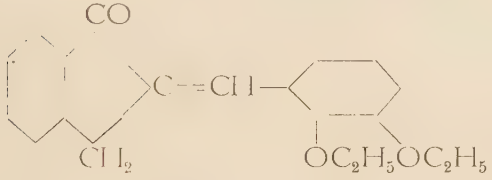
Eine heisse wässerige Lösung von 1 Mol Barbitursäure (2,8 g) wurde mit 1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (4 g) versetzt und unter häufigem Umschütteln solange auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt.

bis sich ein dicker, gelber Kristallbrei abschied, was nach ungefähr einer Stunde der Fall war. Es ist zweckmässig, das Kölbchen lose mit einem Korkstopfen zu verschliessen.

Der auf Ton abgepresste Kristallbrei wurde aus Alkohol umkristallisiert und erhielt kanariengelbe Nädelchen, die bei 213° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe auf.

0,1746 g Sbstz.: 14,6 ccm N_2 (698 mm, 18°)
0,1665 g Sbstz.: 0,3602 g CO_2; 0,0806 g H_2O
$C_{15}H_{16}O_5N_2$ Berechnet: N 9,21%; C 59,21%
H 5,26%
Gefunden: N 8,87%; C 59,00%
H 5,41%

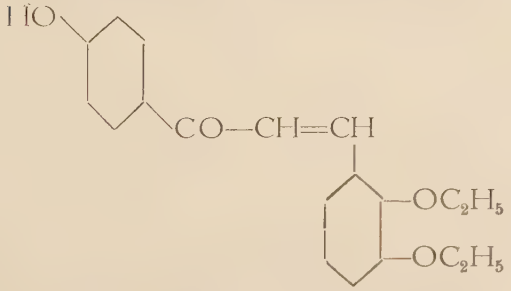
2-3-Diaethoxy-benzal-indanon.



1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (2,5 g) und 1 Mol Indanon[1]) (1,7 g) wurden in 8 ccm Alkohol aufgelöst und lauwarm mit 5 g 50% Natronlauge vermischt. Nach wenigen Minuten scheidet sich bei kräftigem Schütteln ein dickes Oel ab, das sehr bald zu einem Kuchen erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich weisse, prismatische Nädelchen vom F.P. 99°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlich-gelb.

0,1648 g Sbstz.: 0,4700 g CO_2; 0,0997 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_3$ Berechnet: C 77,92%; H 6,49%
Gefunden: C 77,78%; H 6,76%

4'-Oxy-2-3-diaethoxy-benzalacetophenon.



[1]) Fred Schattner, Zur Kenntnis der Indogenide, Diss. Bern, 1919, pag. 20

Eine Lösung von 1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (3 g) und 1 Mol p-Oxy-acetophenon (2,1 g) in 20 ccm Alkohol wurde heiss mit einer Lösung von 3 g Aetznatron in wenig Wasser vermischt. Das erstarrte Kondensationsprodukt wurde in Essigsäure eingetragen, das gelbe Rohprodukt auf Ton abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nädelchen vom F.P. 114°.

0,1656 g Sbstz.: 0,4424 g CO_2; 0,0920 g H_2O
$C_{19}H_{20}O_4$ Berechnet: C 73,08%; H 6,41%
Gefunden: C 72,86%; H 6,21%

In konzentrierter Schwefelsäure sind die Nädelchen mit orange Farbe, in verdünnter Natronlauge mit gelb-grünlicher Farbe löslich.

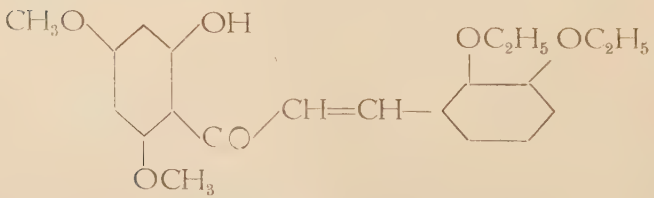
4′-Methoxy-2-3-diaethoxy-benzalacetophenon.

1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (3 g) und 1 Mol p-Methoxy-acetophenon (2,3 g) wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g 50% Natronlauge versetzt.

Beim Versetzen der heissen alkoholischen Lösung mit der Lauge schied sich ein Oel ab, das nach wochenlangem Stehen plötzlich beim Umschütteln zu einer weichen, salbenartigen Masse erstarrte. Das Ganze wurde mit viel Wasser versetzt und filtriert. Das Kondensationsprodukt, auf Ton abgepresst, nahm feste Konsistenz an. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich weisse, glänzende Blättchen vom F.P. 89°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Blättchen orange, die schwefelsaure Lösung ist orange-gelb.

0,1506 g Sbstz.: 0,4052 g CO_2; 0,0945 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_4$ Berechnet: C 73,6%2; H 6,75%
Gefunden: C 73,38%; H 7,02%

2′Oxy-4′-6′-dimethoxy-2-3-diaethoxy-chalkon.

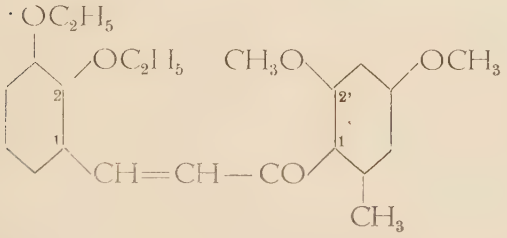


1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (3 g) und 1 Mol Phloracetophenon-dimethylæther (3 g) wurden in 30 ccm Alkohol aufgelöst, siedend heiss

mit 10 g 50% Natronlauge versetzt und in den Eisschrank gestellt. Es schieden sich nach kurzem Stehen orange-gelbe Nadeln ab. Das Ganze wurde mit Eis versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Das abgeschiedene gelbe Produkt wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt orange gelbe Blättchen vom F.P. 136°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sowie in alkoholischer Lauge ist orange-rot.

0,2221 g Sbstz.: 0,5502 g CO_2; 0,1228 g H_2O
$C_{21}H_{24}O_6$ Berechnet: C 67,74%; H 6,45%
Gefunden: C 67,56%; H 6,18%

Kondensation von 2-3-Diaethoxy-benzaldehyd mit Iso-orcacetophenon-dimethylaether.



(6'-Methyl-2'-4'-dimethoxy-2-3-diæthoxy-chalkon).

Iso-orcacetophenon-dimethylaether.[1])

Zu einer mit 5 g Acetylchlorid und 60 Tropfen Eisessig versetzten Lösung von 10 g (1 Mol) Orcindimethylæther in wenig Schwefelkohlenstoff werden in kleinen Portionen 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid mit der Vorsicht zugegeben, dass nur eine leichte Erwärmung eintritt. Man überlässt alsdann die Reaktionsmasse in einem mit einem Chlorkalziumröhrchen versehenen Kolben 24 Stunden sich selbst und zersetzt die entstandenen Aluminiumverbindungen durch Eintragen von Eisstücken. Durch Wasserdampf wird nun der nicht in Reaktion getretene Orcindimethylæther abgeblasen, und das im Destillationskolben zurückgebliebene Oel mit Aether extrahiert.

[1]) J. Tambor, Ber. 41,793 (1908).
Walter Tomi, Synthese des 1-3'-4'-Trioxy-3-methyl-flavons
Diss. Bern 1908, pag. 40.

Die ätherische Lösung wäscht man sorgfältig mit verdünnter Natronlauge, um ihr ein in Alkali lösliches Nebenprodukt (Iso-orcacetophenon-monomethylæther) zu entziehen, und trocknet sie über entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches beim Stehen im Eisschranke zu einem Kristallkuchen erstarrt.

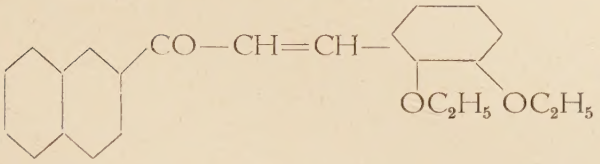
Die auf Ton getrockneten Kristalle werden in heissem Ligroin gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Stunden an den Wänden des Gefässes kleine, glänzende, farblose Täfelchen ab, die bei 89° schmelzen und den von Ludwinowsky und Tambor dargestellten Orcacetophenon-dimethylæther repräsentieren.

Verdampft man nun das Filtrat, so bleibt der Iso-orcacetophenon-dimethylaether als lange, weisse Nadeln zurück, welche nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Ligroin glatt bei 48° schmelzen.

1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (1,1 g) und 1 Mol Iso-orcacetophenon-dimethylæther (1,1 g) wurden in 10 ccm Alkohol aufgelöst, mit 3 g 50% lauwarmer Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein Oel ab, das nach einigen Tagen zu einem festen Kuchen erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbliche Prismen, die bei 93° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange Farbe auf.

0,2050 g Sbstz.: 0,5348 g CO_2; 0,1320 g H_2O
$C_{22}H_{26}O_5$ Berechnet: C 71,35%; H 7,03%
Gefunden: C 71,15%; H 7,20%

2-3-Diaethoxy-benzal-β-acetonaphton.



1 Mol 2-3-Diæthoxy-benzaldehyd (3 g) und 1 Mol β-Acetonaphton (2,6 g) wurden in 30 ccm Alkohol aufgelöst und mit 20 ccm 10% Natronlauge versetzt. Aus der Lösung schied sich ein Oel ab; es wurde noch soviel Alkohol zugefügt, um eine auch in der Kälte klar bleibende Lösung zu erhalten. Aus dieser schied sich beim Aufbewahren im Eisschrank nach 6 Monaten ein weisses Produkt ab, durchtränkt von etwas Oel, das beim Reiben erstarrte.

Das Kondensationsprodukt wurde bei 115° weich und schmolz glatt bei 122°. Das Produkt kristallisiert in mikroskopischen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen mit einem sehr schwach gelblichen Stich. Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die nach kurzem Stehen in orange-rot übergeht.

0,1908 g Sbstz.: 0,5568 g CO_2; 0,1064 g H_2O
$C_{23}H_{22}O_3$ Berechnet: C 79,77%; H 6,36%
Gefunden: C 79,59%; H 6,23%

Das Chalkonderivat riecht schwach aber deutlich nach Acetophenon und β-Naphtolmethylæther; der Geruch erinnert an Yara-Yara.

Curriculum vitae.

Ich wurde am 3. April 1907 in St. Gallen geboren. In Bern besuchte ich die Elementarschule und das Städt. Gymnasium und bestand im Frühjahr 1926 die Maturität. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Bern, das ich mit vorliegender Arbeit abschloss.